Polymerisationen und Autoxydationen einiger Äthylenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Fritz Dünnhaupt

aus Görlitz (Schlesien).

Dessau
Hofbuchdruckerei von C. Dünnhaupt
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

Leipzig, den 12. März 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547019_0036

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. H. Stobbe im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Stobbe,

für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Allgemeiner Teil 9

I. Polymerisationen des Styrols 10
II. Polymerisationen des α-Methylstyrols 15
III. Polymerisation des α-Phenylstyrols 18
IV. Polymerisation des ω-Phenylstyrols (Stilben) . . . 25
V. Ungesättigte und gesättigte Polymere 26
VI. Konstitution gesättigter Polymerer 36
VII. Photochemie der Stilbenderivate 48
VIII. Polymerisation des Cyclopentadiens 55

B. Experimenteller Teil.

I. Polymerisationen des Styrols 64
Darstellung von Styroldijodid 64
Das gesättigte Distyrol und das Tetrastyrol . . . 64
Autoxydation des Styrols 67

II. Polymerisation des α-Methylstyrols 67
Spontane Polymerisation 67
Das flüssige Dimere Sdp.$_{16}$ 175° 68
Das feste Dimere Smp. 52° 68
Hochmolekulare Polymere 69

III. Polymerisation des α-Phenylstyrols 70
Versuche, α-Phenylstyrol spontan zu polymerisieren 71
Polymerisation des Formaldehyds 72
Verhalten von α-Phenylstyrol bei Belichtung in Lösung 74
Polymerisation von α-Phenylstyrol bei Zusatz von Jod 74
Einfluß der Menge Jod . . } auf die Polymerisationsgeschwindigkeit 76
Einfluß der Wärme . . . . } 76
Einfluß des Lichts . . . . } 76
Einfluß der Wellenlänge des Lichts auf die Polymerisationsgeschwindigkeit 77
Versuche, α-Phenylstyrol mit anderen Katalysatoren zu polymerisieren 78

Seite

IV. Polymerisation des ω-Phenylstyrols (Stilben) . . . 78
Darstellung des Dimeren. Smp. 163° durch Belichten einer benzolischen Lösung 79
Verhalten von ω-Phenylstyrol bei Belichtung in anderen Lösungsmitteln 79
Verhalten von ω-Phenylstyrol bei Belichtung in Lösung mit Jod 80
V. Photochemie der Stilbenderivate 80
Nitrostilbene 80
Aminostilbene 83
Aminostilbendisulfonsäure 84
Einfluß der anstehenden Atmosphäre auf die Lichtempfindlichkeit der Stilbenderivate 87
Zusammenfassung 90

A. Allgemeiner Teil.

Die Vereinigung zweier oder mehrerer gleicher Moleküle zu einer neuen chemischen Verbindung bezeichnet man entweder mit Polymerisation oder mit Kondensation. Diese Teilung stützt sich auf das Verhalten der entstandenen Produkte. Mit „Polymerisationsprodukt“ wird in der Regel eine solche chemische Verbindung bezeichnet, die sich leicht und glatt in die ursprüngliche Verbindung spalten läßt, mit „Kondensationsprodukt“ eine solche, die beim Erhitzen das Ausgangsmaterial nicht wieder regeneriert.

Überblickt man nun aber die hier in Frage kommenden Reaktionsprodukte, so findet man eine größere Zahl, die beim Erhitzen nur zum Teil in die ursprüngliche Verbindung zerfallen, sonst aber anderweitige Zersetzungen erleiden.

Die Einteilung ist also nicht scharf und außerdem schon deshalb nicht günstig, weil mit „Kondensationsprodukten“ sehr viele Verbindungen bezeichnet werden, die nicht durch Zusammentritt gleicher Moleküle entstanden sind und die auch nicht genau das Vielfache des Molekulargewichts der ursprünglichen Verbindung haben.

Ich habe daher die Vereinigung mehrerer gleicher Moleküle zu einer neuen Verbindung ganz allgemein mit Polymerisation bezeichnet, ohne Rücksicht auf das Verhalten der entstehenden Produkte.

Für das Zustandekommen einer Polymerisation ist Grundbedingung das Vorhandensein von freier Energie (Partialvalenzen) im Moleküle, die man graphisch durch doppelte oder mehrfache Atombindung ausdrückt. Die Zahl der Körper, die sich polymerisieren können, umfaßt daher die große Schar der ungesättigten Verbindungen. In vorliegender Arbeit sind Polymerisationen von Verbindungen mit dreifacher Kohlenstoffbindung und solche mit mehrfacher Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem anderen Atome (O, N, S) nicht berücksichtigt worden, sondern nur solche mit doppelter Kohlenstoffbindung.

Durch Stobbe[1]) und seine Schüler[2]) ist die Polymerisationsreaktion des Styrols eingehend studiert worden. Mir wurde die Aufgabe gestellt, diese Untersuchungen fortzusetzen und sie weiter auszudehnen auf das

α-Methylstyrol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C = CH_2$

α-Phenylstyrol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C = CH_2$

ω-Phenylstyrol oder Stilben $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$.

Es sollte geprüft werden, ob alle diese Kohlenwasserstoffe sich spontan polymerisieren, und ob durch verschiedene Katalysatoren etwa verschiedene Polymerisationsprodukte zu erhalten wären.

I. Polymerisationen des Styrols.

Die ersten Untersuchungen über die spontane Polymerisation des Styrols stammen von J. Blyth und A. W. Hofmann.[3]) Sie fanden, daß der Kohlenwasserstoff sich im Licht und in der Wärme in das polymere glasartige Metastyrol verwandelt. In der Dunkelheit sollte eine Umwandlung nicht stattfinden, ebensowenig sollte neben dieser Reaktion irgend eine andere stattfinden, vor allem keine Oydation. Das Metastyrol zerfiel bei der Destillation vollständig in Styrol. Berthelot[4]) bestätigte die Beobachtung obiger Forscher. Er erhielt das Metastyrol als gelatinöse oder gallertartige Masse und bestimmte die Temperatur der Rückspaltung in Styrol zu 300—320°. Krakau[5]) fand, daß verschiedene Beimengungen, besonders Jod, Schwefel und Brom, die Polymerisation des Styrols stark verhindern. Bei der Destillation des Metastyrols soll nach seinen Angaben neben Styrol das „flüssige Distyrol“ entstehen, das früher auf anderem Wege von Erlenmeyer[6]) erhalten worden war. Lemoine[7])

[1]) Ann. Chem. **371**, 259 (1909).
[2]) Posnjak, Inaug.-Diss. Leipzig 1910.
Reuss, Inaug.-Diss. Leipzig 1911.
Lippold, Inaug.-Diss. Leipzig 1913.
[3]) Ann. Chem. **53**, 289—329 (1845).
[4]) Bull. soc. chim. [2] **6**, 294 (1866).
[5]) Berl. Ber. **11**, 1260 (1878).
[6]) Ann. Chem. **135**, 122 (1865).
[7]) Compt. rend. **125**, 530 (1897); **129**, 719 (1899).

versuchte, den Polymerisationsprozeß messend zu verfolgen. Es ergab sich, daß der Prozeß in der Dunkelheit sehr langsam verläuft, daß er durch Licht und Wärme stark beschleunigt wird, und daß die Geschwindigkeit der Reaktion anfangs größer ist, um dann stetig abzunehmen. Im Licht erregtes und dann ins Dunkle gebrachtes Styrol soll sich nach seinen Ergebnissen nicht weiter polymerisieren. Kronstein[1]) schließlich beobachtete, daß die Polymerisation zu zwei Produkten führt, einem pulverförmigen Polystyrol und einem glasartigen Metastyrol, dem Endprodukt der Reaktion.

Alle diese Widersprüche wurden geklärt durch die Untersuchungen von Stobbe,[2]) Posnjak,[3]) Reuß[4]) und Lippold.[5]) Sie stellten fest, daß bei der spontanen Polymerisation des Styrols nur ein einziges Produkt entsteht, das feste, weiße, amorphe und geruchlose Metastyrol, das bei 320° ohne Rückstand in Styrol umgewandelt wird. Das Polymere ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, unlöslich in Äther und Alkohol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, vollständig indifferent gegen Brom und Permanganat. Molekulargewichtsbestimmungen sind nicht ausführbar, da Metastyrollösungen keine Siedepunktserhöhungen oder Gefrierpunktserniedrigungen geben. Das Polymere hat also wie die Kolloide ein sehr hohes Molekulargewicht. Über den Verlauf der Polymerisationsreaktion wurde ermittelt:

1. Die Reaktion Styrol —➤ Metastyrol wird durch Licht und Wärme sehr stark beschleunigt.

2. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist in späteren Stadien größer als anfangs; die Reaktion ist daher anormal und zu den autokatalytischen zu rechnen.

3. Es findet eine photochemische und thermische Nachwirkung statt, d. h. ein vorbelichtetes oder vorerwärmtes Styrol polymerisiert sich schneller als ein nicht vorher belichtetes oder nicht vorher erwärmtes Präparat.

Alle genannten Forscher untersuchen die Polymerisationsreaktion bei Gegenwart von Luft, da nach den Angaben von

---

[1]) Berl. Ber. **35**, 4150—4157 (1902).
[2]) Ann. Chem. **371**, 259 (1909).
[3]) Inaug.-Diss. Leipzig 1910.
[4]) Inaug.-Diss. Leipzig 1911.
[5]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

Blyth und Hofmann Styrol keine Autoxydation erleidet. Es gelang mir jedoch mit Hilfe der so empfindlichen Formaldehydreaktion von Lebbin[1]) nachzuweisen, daß eine wenn auch langsame Autoxydation zu Benzaldehyd und Formaldehyd $C_6H_5CH=CH_2 + O_2 = C_6H_5CHO + HCHO$ stattfindet.

Unter dem Einfluß von Säuren polymerisiert sich Styrol in anderer Weise. Nach Berthelot[2]) entstehen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure teils feste, teils flüssige, über 300° flüchtige Polymere, die aber beim Erhitzen kein Styrol regenerieren. Erlenmeyer[3]) erhielt durch mehrstündiges Erhitzen von Styrol mit Salzsäure ein flüssiges Distyrol $(C_8H_8)_2$. Königs und Mai[4]) stellten das gleiche Dimere bei gewöhnlicher Temperatur her durch Zugeben eines Eisessig-Schwefelsäuregemisches zum Styrol; Erdmann[5]) durch Kochen von Zimtsäure mit Schwefelsäure. Dieses flüssige Distyrol ist eine farblose Flüssigkeit von blauer Fluoreszenz, die bei 310—312° ohne Zersetzung siedet und erst bei längerem Kochen in Toluol, Styrol und Isopropylbenzol (?) zerfällt. Es addiert ein Mol Brom unter Bildung eines Dibromids (Smp. 112°) und entfärbt sofort sodaalkalische Permanganatlösung. Bei vorsichtiger Oxydation entsteht Benzaldehyd. Es stellt den Typus eines ungesättigten, nicht depolymerisierbaren Polymeren dar, dessen Struktur durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$C_6H_5CH = CH \cdot CH < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Die Entstehung dieses Dimeren wäre demnach so zu deuten, daß ein Mol der Säure mit einem Mol Styrol ein Additionsprodukt bildet, das mit einem zweiten Mol Styrol unter Säureabspaltung in Reaktion tritt:

1. $C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + HCl = C_6H_5 - CHCl - CH_3.$

2. $C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + CHCl < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} =$

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} + HCl.$$

---

[1]) Pharm. Z. **42**, 18 (1897).
[2]) Bull. soc. chim. [2] **6**, 294 (1866).
[3]) Ann. Chem. **135**, 122 (1865).
[4]) Berl. Ber. **25**, 2658 (1892).
[5]) Ann. Chem. **216**, 187 (1883).

Ein mir von Herrn Professor Stobbe zur Verfügung gestelltes Präparat, das mehrere Jahre im Dunkeln gestanden hatte und das gelb geworden war, enthielt beträchtliche Mengen Benzaldehyd. Das flüssige Distyrol erleidet also ebenso wie das Styrol eine Autoxydation.

Beim Zusammengeben von Jod mit Styrol erhielt Berthelot[1]) unter stürmischer Reaktion eine harzige Masse, in der er ein Polymeres vermutete; bei Einwirkung des Jods in Jodkaliumlösung auf Styrol gewann derselbe Forscher eine Verbindung, die er ohne irgend welche analytische Bestimmungen für ein Jodid hielt. Nach Krakau[2]) soll unter dem Einflusse von Jod eine Polymerisation des Styrols ausbleiben. Da diese Angaben sich widersprechen und da die Berthelotschen Reaktionsprodukte in keiner Weise charakterisiert sind, habe ich die Reaktion zwischen Jod und Styrol eingehender untersucht.

Gibt man eine konzentrierte Lösung von Jod in Jodkalium unter Kühlung zu Styrol, so erhält man ein Reaktionsprodukt, dessen Analysenwerte auf ein Styroldijodid $C_6H_5CHJ — CH_2J$ schließen lassen. Die hellgelbe Verbindung ist äußerst zersetzlich und nur bei guter Kühlung für kurze Zeit haltbar. Bei der Zersetzung wird Jod frei, das die Masse schwarz färbt; schließlich entsteht eine dunkle, klebrige, fadenziehende Masse, die identisch ist mit dem Reaktionsprodukt, das man bei direkter Einwirkung festen Jods auf Styrol erhält.

Das Styroldijodid spaltet bei höherem Erhitzen alles Jod ab. Man erhält nach Entfernung des freigewordenen gelösten Jods ein klebriges Produkt von weinroter Farbe, welches durch ein besonderes Destillationsverfahren in zwei Anteile, in ein dimeres $(C_8H_8)_2$ und in ein tetrameres Styrol $(C_8H_8)_4$ zerlegt werden konnte.

Das Dimere stellt ein schwach gelbliches Öl vor, das bei 300—305° unter geringer Zersetzung und Braunfärbung destilliert (Sdp.$_{12}$ 140—150°). Ob hierbei eine Depolymerisation eintritt, konnte nicht entschieden werden. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und gegen Brom und Permanganat indifferent.

Das Tetramere wurde aus seiner ätherischen Lösung als feste, hellbräunliche, amorphe Masse erhalten, die nicht kristal-

---

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

lisiert gewonnen werden konnte. Es ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, wird unter 100° dünnflüssig und siedet bei 210—220° bei 12 mm Druck. Das Destillat erstarrt zu einer hellrotgelben klebrigen Masse. Bei der Oxydation liefern beide Verbindungen keinen Benzaldehyd, das Tetramere neben Benzoesäure ein harziges undefinierbares Produkt von punschessenzartigem Geruch Von den bisher bekannten Polymerisationsprodukten des Styrols, dem Metastyrol und dem flüssigen Distyrol, sind die beiden neuen Verbindungen durchaus verschieden.

Daß Krakau bei Zugabe von Jod keine Polymerisation beobachtet hat, rührt wahrscheinlich daher, daß er eine nur sehr geringe Menge des Halogens zum Styrol gefügt hatte. Die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion ist stark abhängig von der Menge des zugesetzten Katalysators, wie später an einem anderen Beispiele gezeigt werden wird. Die Polymerisationsreaktion wird daher unter den von Krakau angewandten Bedingungen so langsam verlaufen sein, daß sie von ihm nicht bemerkt worden ist.

Die Reaktion zwischen Jod und Styrol scheint berufen, die katalytische Wirkung des Jods bei Polymerisationsreaktionen zu erklären. Nach J. U. Nef[1]) und anderen findet bei solchen Vorgängen zunächst eine Addition des Katalysators statt. Das sehr unbeständige Additionsprodukt dissoziiert, und die so in den naszenten Zustand gelangten Moleküle treten zusammen unter Bildung von Polymeren. Für die Bildung des gesättigten Distyrols sind demnach die beiden Gleichungen zutreffend:

1. $2\,C_8H_8 + 2\,J_2 = 2\,C_8H_8J_2.$

2. $$2\,C_6H_5CHJ - CH_2J = 2\,J_2 + \begin{array}{l} C_6H_5CH - CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ C_6H_5CH - CH_2 \end{array}$$

Aus drei oder mehreren naszierenden Styrolmolekülen können dann Verbindungen gebildet werden, für die Stobbe[2]) schon früher Formeln wie

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & C_6H_5 & & \\ & & & & & & | & & \\ C_6H_5 & - & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ & & | & & & & & & | \\ C_6H_5 & - & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ & & & & & & | & & \\ & & & & & & C_6H_5 & & \end{array}$$

---

1) Ann. chem. **287**, 357 (1895).

2) loc. cit. pag. 268.

vorgeschlagen hat. Eine solche Formel würde z. B. das Verhalten des tetrameren Styrols $(C_8H_8)_4$ ebenso gut zum Ausdruck bringen, wie eine andere Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH - CH<^{C_6H_5}_{CH_3} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - CH - CH - CH<^{C_6H_5}_{CH_3}, \end{array}$$

die aus 2 Mol. des ungesättigten Distyrols zusammengesetzt wäre.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch folgende Erscheinung. Beim Erhitzen von Styroldijodid wird zunächst nicht alles Jod frei. Einen Teil des Dijodids findet man bei der Destillation im Vorlauf (Fraktion I) unzersetzt wieder. Das fast farblose Öl färbt sich beim Erwärmen rotbraun und wird beim Abkühlen wieder farblos. Es findet also hier Dissoziation und Assoziation nach folgendem Schema statt:

$$C_6H_5\,CHJ - CH_2J \underset{\text{bei Temperaturabfall}}{\overset{\text{bei Temperatursteigerung}}{\rightleftarrows}} C_6H_5\,CH = CH_2 + J_2.$$

Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Gleichgewichtszustand; wird er durch Entweichen von Jod gestört, so erfolgt die Polymerisation. Man hat also zwei prinzipiell verschiedene Reaktionen:

A. Dissoziation und Assoziation,

B. Polymerisation der dissoziierten Moleküle.

Ob auch bei vollkommen geschlossenem System (wenn dem Jod keine Gelegenheit zum Entweichen gegeben ist) Polymerisation eintritt, wird wahrscheinlich verneint werden müssen, da die erhöhte Temperatur den Zerfall des etwa gebildeten Polymeren begünstigt. Es wird dann bei hoher Temperatur zur Hauptsache Styrol und Jod nebeneinander bestehen (rotbraune Farbe), beim Abkühlen dagegen wieder Styroldijodid (farblos) gebildet werden.

II. Polymerisationen des α-Methylstyrols.

$$^{C_6H_5}_{CH_3}>C = CH_2.$$

Da das Styrol so leicht eine spontane Polymerisation erleidet, prüfte Lippold[1]) eins seiner Homologen, das α-Methylstyrol, auf

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913, pag. 20.

diese Fähigkeit. Er kam zu einem negativen Resultat; weder bei langem Stehen in der Dunkelheit, noch bei Belichtung oder Erwärmung war ein Polymerisationsprodukt nachzuweisen. Dagegen fand er, daß eine lebhafte Autoxydation einsetzte, als deren Erzeugnis Acetophenon entsteht.

$$C_6H_5C\cdot(CH_3) = CH_2 + O_2 = C_6H_5CO\cdot CH_3 + HCHO.$$

Den dabei ebenfalls auftretenden Formaldehyd hat Tiffeneau[1]) nachgewiesen und gleichzeitig gezeigt, daß der Aldehyd teilweise zu Polyoxymethylen polymerisiert wird.

Aus einem mir zur Verfügung gestellten α-Methylstyrol-Präparate, das fast ein Jahr in der Sonne gestanden hatte, isolierte ich eine weiße, klebrige Masse, die jedoch ihrer geringen Quantität wegen nicht näher untersucht werden konnte. Der beim Erhitzen dieser Masse auftretende Geruch nach α-Methylstyrol läßt vermuten, daß ein Polymeres vorgelegen hat. Hiernach findet beim α-Methylstyrol wahrscheinlich auch eine spontane Polymerisation statt, die jedoch außerordentlich langsam verläuft und die gegenüber der Oxydationsreaktion ganz zurücktritt.

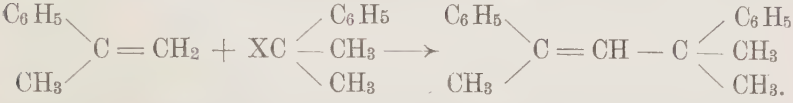
Polymere α-Methylstyrole sind durch Einwirkung von Säuren auf den monomeren Kohlenwasserstoff erhalten worden. Klages[2]) gewann ein Dimeres durch Erhitzen von Dimethylphenylcarbinol mit sirupöser Phosphorsäure, Tiffeneau[3]) dasselbe durch Erhitzen von Magnesiumjodmethyl ($^1/_2$ Mol.) mit dem Additionsprodukt aus Acetophenon und Magnesiumjodmethyl. Der dimere Kohlenwasserstoff, ein geruchloses, farbloses Öl, siedet ohne Zersetzung bei 302° (Sdp.$_{16}$ 175°), ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, entfärbt Permanganat und addiert sofort 1 Mol. Brom. Klages gibt ihm die Formel eines β, ε-Diphenyl-β, γ-Hexens:

$$C_6H_5 - C(CH_3) = CH\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_3.$$

Da in diesem ungesättigten Dimeren eins der typischen ungesättigten Polymerisationsprodukte der Äthylenkohlenwasserstoffe vorliegt, so erscheint es natürlicher und ungezwungener, die Entstehung und Formulierung dieses dimolekularen α-Methylstyrols dem Distyrol (Sdp. 310—312°) nachzubilden. Indem nämlich das

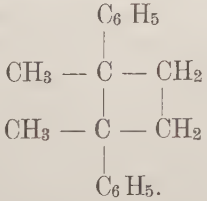
[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 1066 (1902).
[2]) Berl. Ber. **35**, 2640 (1902).
[3]) Ann. chim. phys. [8] **10**, 145 1907).

sich aus dem Carbinol durch Wasserabspaltung bildende α-Methylstyrol mit der Säure (HX) ein Additionsprodukt eingeht, wird letzteres mit einem zweiten Molekül α-Methylstyrol unter Säureabspaltung in Reaktion treten und so analog dem Distyrol das dimolekulare α-Methylstyrol von folgender Formel bilden:



Es wäre demnach ein β, δ-Diphenyl-δ-Methyl-(β-γ)-penten. Ich habe den Brechungsexponenten dieser Verbindung für die rote Wasserstofflinie zu $n_C^{20,0^\circ} = 1{,}56931$ bestimmt; er ist beträchtlich höher als der des monomolekularen α-Methylstyrols ($n_C^{20,0^\circ} = 1{,}53188$).

Ein gesättigtes Polymerisationsprodukt des α-Methylstyrols erhielten Grignard[1]) und Tiffeneau.[2]) Der erstere durch Einwirkung von Salzsäure auf den monomeren Kohlenwasserstoff, der zweite neben dem dimolekularen α-Methylstyrol in der oben erwähnten Weise, ferner beim Eintröpfeln von α-Methylstyrol in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure. Ich habe die Verbindung in der zuletzt genannten Weise nicht erhalten können, wohl aber auf dem ersten Wege. Das gesättigte Polymerisationsprodukt ist ebenfalls dimolekular, schmilzt bei 52° und siedet bei 300°. Beim Erhitzen über den Siedepunkt zerfällt es in den monomolekularen Kohlenwasserstoff. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, addiert kein Brom und ist gegen Permanganat beständig. Tiffeneau gibt ihm folgende Formel:



Andere gesättigte Polymere. Beim Eintröpfeln von α-Methylstyrol in kalte konzentrierte Schwefelsäure erhielt ich weiße, amorphe Massen, die durch fraktionierte Ausscheidung in mehrere durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Bestandteile zerlegt werden konnten. Die Analysenwerte stimmten auf α-Methyl-

[1]) Ann. de l'université de Lyon, nouvelle série 1901, pag. 102.
[2]) loc. cit.

styrol, so daß polymere Verbindungen vorlagen. Sie verhielten sich gegen Brom und Permanganat gesättigt, hatten ein sehr hohes Molekulargewicht (das 7—9fache des monomeren) und ähnelten daher sehr dem Metastyrol. Ob die gefundenen Zahlen den wahren Molekulargewichten entsprechen, will ich dahin gestellt sein lassen.

Trotz häufig angestellter Versuche gelang es mir nicht, auf diese Weise, wie Tiffeneau, das 52° Dimere zu erhalten. Geringe Variationen bei der Darstellung der Polymeren haben großen Einfluß auf die Ergebnisse. So war die Schnelligkeit, mit der das α-Methylstyrol zur Schwefelsäure gegeben wurde, und die Rührung der Flüssigkeit maßgebend für die Natur der entstandenen Produkte.

Mit Jod reagiert α-Methylstyrol in noch nicht aufgeklärter Weise. Ich erhielt bei einem Versuche eine kleine Menge einer schwach gelblichen, jodfreien, bei 192° schmelzenden Verbindung. Bei späteren Versuchen resultierten immer rotbraune jodhaltige klebrige Massen, aus denen ich eine einheitliche Verbindung nicht gewinnen konnte.

III. Polymerisation des α-Phenylstyrols.

$(C_6H_5)_2 \cdot C = CH_2$.

1. Auwers und Eisenlohr[1]) fanden bei der Bestimmung der Refraktion des α-Phenylstyrols andere Werte als Klages und Heilmann;[2]) sie gaben daher der Vermutung Ausdruck, daß ihr Kohlenwasserstoff ein wenig polymerisiert gewesen wäre. Da ich nun beim α-Methylstyrol Andeutungen einer spontanen Polymerisationsreaktion beobachtet zu haben glaube, richtete ich meine besondere Aufmerksamkeit auf das Auftreten einer solchen auch beim α-Phenylstyrol. Trotzdem gelang es nicht, weder bei langem Stehen in der Dunkelheit noch bei Belichtung oder bei Erwärmung des Kohlenwasserstoffes, ein Polymerisationsprodukt zu fassen oder Anhaltspunkte für eine solche Reaktion zu finden. Beim α-Phenylstyrol ist die Autoxydationsreaktion

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!> C = CH_2 + O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!> C = O + HCHO$$

[1]) J. pr. Chem. [2] **84**, 49 (1911).

[2]) Berl. Ber. **37**, 1450 (1904).

ganz in den Vordergrund getreten. Nach 89 Belichtungsstunden vor der Quarzlampe erhielt ich fast 6 % des theoretisch zu erwartenden Benzophenons.

Tiffeneau[1]) hat gezeigt, daß bei längerem Aufbewahren von α-Phenylstyrol sich weiße Beschläge aus Polyoxymethylen absetzen, die natürlich aus primär gebildetem Formaldehyd entstanden sein mußten.

Durch die Formaldehydreaktion von Lebbin[2]) war ich in der Lage, die Bildung dieses Aldehyds zu verfolgen und Unterschiede im Verlauf der Oxydationsreaktion im Dunkeln und im Licht festzustellen. Beim Durchleiten gleicher Mengen Luft durch α-Phenylstyrol im Licht und im Dunkeln zeigte sich, daß im ersten Falle die Polymerisation des entstehenden Formaldehyds zu Polyoxymethylen sofort eintrat, und daß also monomerer Aldehyd nicht nachweisbar ist. Im Dunkeln verharrt jedoch der Formaldehyd im monomeren Zustande, so daß hier erst nach längerer Zeit die Bildung des Polyoxymethylens zu beobachten ist. Die Polymerisationsreaktion $xHCHO = (HCHO)x$ wird also unter diesen Bedingungen in starker Weise durch Belichtung beschleunigt, wie bei den meisten anderen Polymerisationsreaktionen.

Um zu ermitteln, ob etwa der nascente Zustand des Formaldehyds in der α-Phenylstyrollösung maßgebend für die Polymerisation sei, schloß ich eine kurze Untersuchung über die Polymerisation des Formaldehyds in einigen organischen Lösungsmitteln an, zumal hierüber meines Wissens bisher nichts bekannt ist. Es wurden Lösungen von Formaldehyd in Ligroin, Benzol, Hexan und Alkohol teils belichtet, teils im Dunkeln aufbewahrt. Die Lösung in Ligroin schied nach wenigen Stunden Polyoxymethylen ab, die in Benzol erst nach 14 Tagen. In beiden Fällen hatten die dem Lichte ausgesetzten Lösungen erheblich mehr des Polymeren abgeschieden als die in der Dunkelheit verbliebenen. Es findet also auch hier eine starke Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit im Lichte statt. In Hexan gelöst, verhielt sich der Formaldehyd scheinbar indifferent, da nach vier Wochen weder eine Ausscheidung im Lichte und im Dunkeln zu beobachten war, noch beim Abdunsten der Lösung im Vakuum

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1066 (1902).
[2]) Pharm. Z. 42, 18 (1897).

ein Rückstand hinterblieb. In der alkoholischen Lösung hatte sich Methylal gebildet.

Die so entstehenden Polyoxymethylene sind mit den bisher bekannten nicht identisch. Sie sind in Wasser, Alkalilauge, Natriumbisulfitlösung, Alkohol, Äther und Benzol unlöslich; das aus α-Phenylstyrol gewonnene schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 124—125° und verpufft bei höherem Erhitzen. Das durch Belichtung der Benzol- und Ligroinlösungen des Formaldehyds entstandene Polyoxymethylen ist ebenfalls unlöslich, schmilzt bei 90—93°, verpufft jedoch nicht. Erhizt man die beiden Polyoxymethylene mit viel Wasser im Rohre einige Stunden auf 150°, so erhält man Formaldehydlösungen.

2. α-Phenylstyrol läßt sich durch Belichten in Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Pyridin) ebenfalls nicht polymerisieren. Es tritt eine starke Oxydation ein; der Formaldehyd wird zu Polyoxymethylen polymerisiert, ein Teil in Ameisensäure überführt.

3. Unter dem Einfluß von Schwefelsäure scheint α-Phenylstyrol zur Polymerisation zu bringen zu sein; es bilden sich weiße klebrige Massen, deren Untersuchung jedoch unterlassen wurde.

4. Durch 6stündiges Erhitzen von α-Phenylstyrol mit $2^1/_2$ % Jod bei Wasserbadtemperatur erhielt Hildebrand[1]) an Stelle des erwarteten Dijodids ein dimeres α-Phenylstyrol (Smp. 112°). Die Verbindung ist indifferent gegen Brom und Permanganat und regeneriert beim Erhitzen glatt das monomere. Bei der Oxydation entsteht Benzophenon. Er gibt dem Dimeren folgende Formel:

$$\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & & | & & | \\ C_6H_5 & C & \ldots\ldots & C & -C_6H_5 \\ & \| & & \| & \\ & CH_2 & \ldots\ldots & CH_2, & \end{array}$$

bei der die punktierten Linien eine Bindung durch Partialvalenzen im Sinne Thieles darstellen sollen.

Ich habe den Verlauf der Polymerisationsreaktion

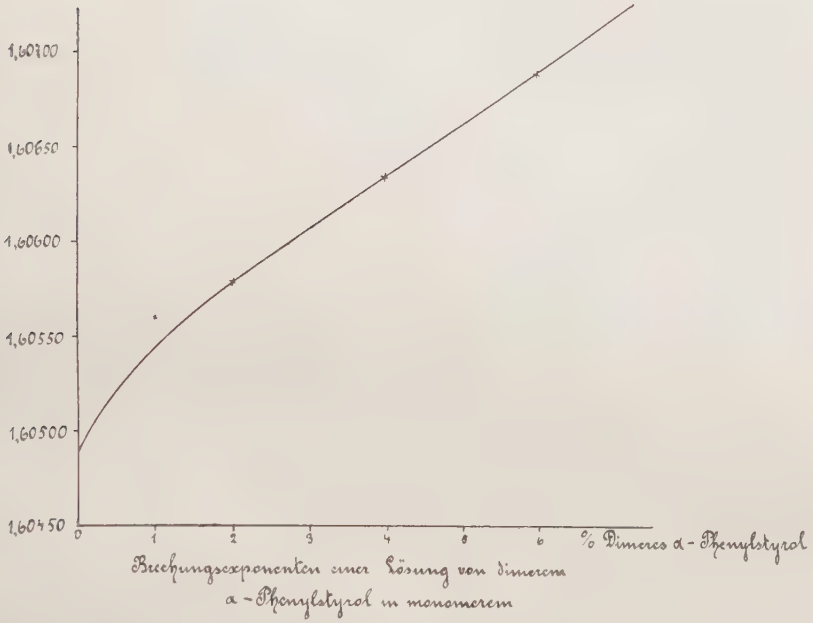
$$2\,C_{14}H_{12} \xrightarrow[\text{Jod.}]{} (C_{14}H_{12})_2$$

untersuchen können durch zeitweilige Bestimmung der Lichtrefraktion der Lösung des sich bildenden Dimeren im Monomeren

[1]) Inaug.-Diss. Straßburg 1909.

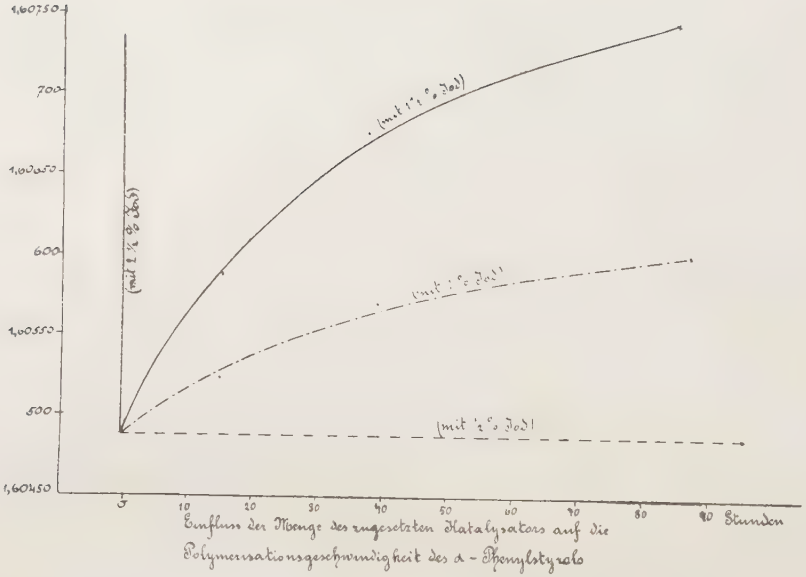
nach Entfernung des Jods. Das Dimere ist bis etwa 40 % löslich im Monomeren, und der Brechungsexponent einer solchen Lösung steigt proportional mit dem Gehalt an Dimerem (Tafel I). Höherprozentige Lösungen scheiden oft das Dimere nicht ohne weiteres ab, da Übersättigungserscheinungen eintreten.

Tafel I.



Die Menge des zugesetzten Jods ist von großem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion. Eine Zugabe von $^1/_2$ % Jod bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur in absoluter Dunkelheit innerhalb 14 Tagen keine merkbare Polymerisation, während $2^1/_2$ % Jod schon in einer Stunde ca. 21 % Dimeres erzeugt hatten. Umstehende Tafel II zeigt die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit für verschiedene Jodkonzentrationen. Wärme und Licht beschleunigen die Polymerisation sehr erheblich; Tafel III gibt ein Bild von der Größe dieser Beschleunigung. Eine Zugabe von $1^1/_2$ % Jod zu α-Phenylstyrol gibt im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nach einer Stunde ca. $^1/_2$ % Dimeres, bei 300° im Dunkeln in derselben Zeit ca. $3^1/_2$ %, bei starker Sonnenbestrahlung etwa 22 % Dimeres!

Tafel II

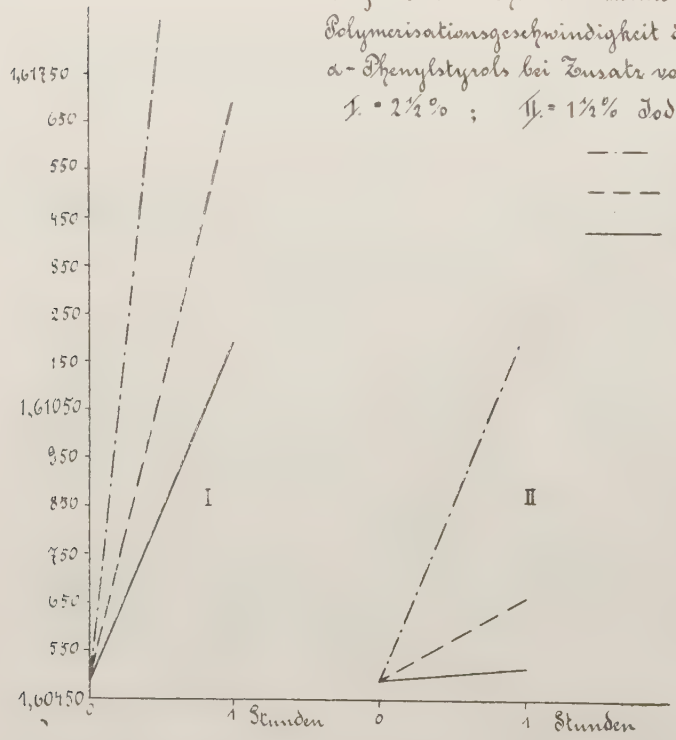


Einfluss der Menge des zugesetzten Katalysators auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des α-Phenylstyrols

Tafel III.

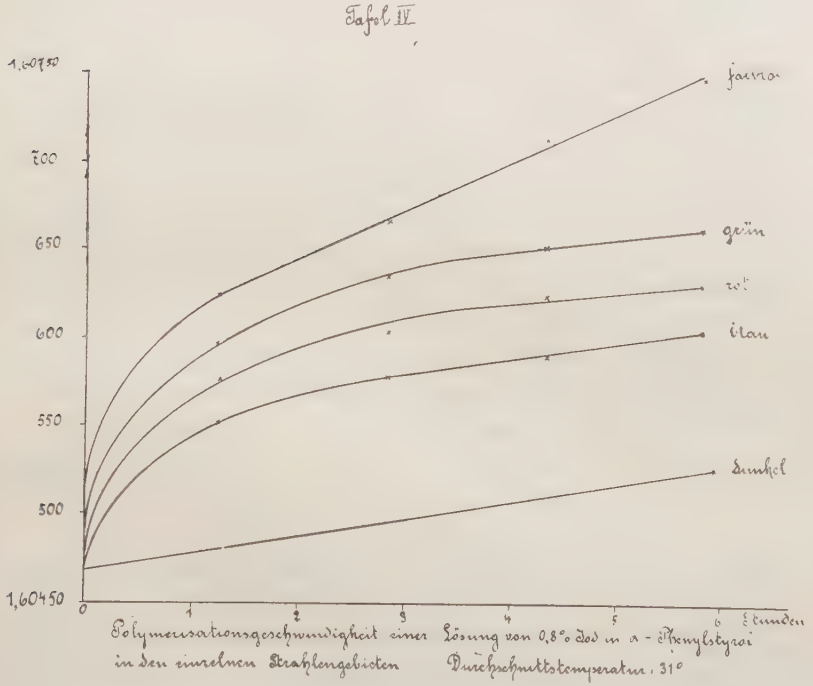
Einfluss von Licht und Wärme auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des α-Phenylstyrols bei Zusatz von
I. = 2½ % ; II. = 1½ % Jod

— · — im Licht
— — — bei 100°
——— im Dunkeln



Da α-Phenylstyrol nur im Ultraviolett absorbiert, Jod dagegen im langwelligen Spektralgebiete, habe ich untersucht, welche Lichtstrahlen den so bedeutenden photochemischen Effekt auslösen. Zu diesem Zwecke habe ich die Lichtreaktion in 4 verschiedenen Spektralbezirken verfolgt:

1. Rot — äußerstes Rot bis λ 575 $\mu\mu$.
2. Grün — λ 606 — 439 $\mu\mu$.
3. Blau — λ 490 — 271 $\mu\mu$.
4. Farblos — äußerstes Rot bis λ 271 $\mu\mu$.



Tafel IV zeigt das Ergebnis. Durch die Art der Darstellung sind die Unterschiede zwischen den in den einzelnen Strahlengebieten erreichten Werten deutlich zur Geltung gebracht. Im Grün sind innerhalb 6 Stunden schon ca. 5% Dimeres entstanden, während im Blau und Ultraviolett erst ca. 3% erreicht worden sind. Dabei sind allerdings die durch die verschiedene Wärmewirkung bedingten Fehler unberücksichtigt geblieben. Ein zweiter Versuch bei einer Belichtung von 7 Stunden ließ im Grün nicht ganz 1% Dimeres mehr entstehen als im Blau.

Wenn auch die zahlenmäßigen Unterschiede nur sehr klein sind, so zeigen diese Ergebnisse doch, daß nicht die Absorption des α-Phenylstyrols maßgebend für die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion im Lichte ist, sondern die des Jods. Jod ist also Photokatalysator.

Um eine möglichst günstige Ausbeute an dimerem α-Phenylstyrol zu erhalten, braucht man nicht, wie Hildebrand, das monomere α-Phenylstyrol 6 Stunden mit $2^1/_2$ % Jod auf 100° zu erhitzen. Man erreicht vielmehr eine vollständige Umwandlung in das Dimere bei dieser Jodkonzentration im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur schon in 3 Stunden, in der Sonne in etwa 2 Stunden.

5. Unter dem Einfluß anderer Katalysatoren, von denen Brom, Eosin und Chlorophyll verwandt wurden, gelingt es nicht, α-Phenylstyrol zur Polymerisation zu bringen. Brom wird addiert unter Bildung von Monobromdiphenyläthylen.[1]) Eosin und Chlorophyll sind ohne Einfluß auf α-Phenylstyrol. Lösungen, die 8 Monate im Lichte gestanden hatten, waren nicht verändert worden.

6. Ich möchte nicht unterlassen darauf hinzuweisen, daß nach Stoermer[2]) Monohalogenderivate von Diaryläthylenen mit verschiedenen Arylen durch Sonnenlicht in ihre Stereoisomeren umgelagert worden sind:

$$C_6H_5 - C - C_6H_4X \qquad C_6H_5 - C - C_6H_4X$$
$$\| \qquad\qquad \|$$
$$H \cdot C \cdot Br \qquad\qquad Br \cdot C \cdot H$$

Eine solche Isomerisierung ist bei dem Monobromdiphenyläthylen

$$C_6H_5 - C - C_6H_5$$
$$\|$$
$$H - C - Br$$

wegen der Gleichheit der Aryle nicht denkbar.

Eine Polymerisation ist bei den Stoermerschen Verbindungen auch nicht beobachtet worden.

---

[1]) Hepp, Berl. Ber. 7, 1409 (1874).
[2]) Berl. Ber. 37, 4163 (1904).

IV. Polymerisation von ω-Phenylstyrol (Stilben).

Es gelingt nicht, ω-Phenylstyrol (Stilben) im trocknen Zustande zur Polymerisation zu bringen. Ciamician und Silber[1]) erhielten durch Insolation von gepulvertem Stilben neben einem harzigen, ätherunlöslichen Körper nur Benzaldehyd und Benzoesäure. Stoermer[2]) gewann durch Bestrahlung des festen Stilbens mit ultraviolettem Licht neben diesen Produkten eine gelbe Masse, aus der Isostilben isoliert wurde; im Sonnenlicht Autoxydation, im Ultraviolett Autoxydation und Isomerisation.

Erst durch Insolation einer benzolischen Lösung entsteht nach Ciamician und Silber[1]) das dimere Bisstilben (Smp. 163°). Ich habe diese letzteren Versuche wiederholt und bestätigt. Das Dimere, eine gut kristallisierende Verbindung, ist durchaus gesättigt, indifferent gegen Brom und Permanganat. Auffallend ist, daß die Polymerisation nur in benzolischer Lösung eintritt. Ich belichtete Stilben in Lösungen von Alkohol, Äther, Chloroform, Trichloräthylen und Pyridin, ohne daß, abgesehen von geringen Verharzungen, eine Veränderung des Kohlenwasserstoffs eingetreten wäre. Nur in Benzol tritt die Polymerisationsreaktion im Lichte ein.

Zur Erklärung dieser Erscheinung lassen sich zwei Annahmen machen:

I. In allen Lösungen herrscht ein Gleichgewichtszustand:

$$2\,C_{14}H_{12} \rightleftharpoons (C_{14}H_{12})_2.$$

In Benzol ist das Gleichgewicht völlig nach rechts verschoben, in den anderen Lösungsmitteln völlig nach links. Beobachtungen der Brechungsexponenten von Benzol-Lösungen des monomeren Stilbens zeigten nach dreitägiger Belichtung eine Zunahme des Brechungsexponenten, mithin eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der rechten Seite der Gleichung. In äquimolarer Lösung des Dimeren war eine Änderung nicht zu beobachten, d. h. die Gegenreaktion tritt nicht ein.

II. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß einfache Derivate des Äthylens ihre Polymerisierbarkeit in der Regel nur dann behalten, wenn sie keine symmetrische Struktur besitzen. Assym-

---

[1]) Berl. Ber. **35**, 4129 (1902).
[2]) Berl. Ber. **42**, 4871 (1909).

metrisches Äthylenchlorid $CH_2 = CCl_2$ polymerisiert sich, symmetrisches Äthylenchlorid $CHCl = CHCl$ dagegen nicht. ω-Phenylstyrol wird daher weniger Neigung zur Polymerisation haben als α-Phenylstyrol; Stilben wird sich also spontan nicht polymerisieren. Im vorliegenden Falle wäre dann das Benzol wegen seiner stärkeren Lichtabsorption den anderen Flüssigkeiten gegenüber als Photokatalysator der Polymerisationsreaktion zu betrachten.

Während das unsymmetrische Diphenyläthylen mit Jod im Lichte in kurzer Zeit das Dimere gab, zeigt sich beim symmetrischen Diphenyläthylen in seinem Verhalten gegen Jod ein enormer Unterschied. Lösungen von Stilben in Benzol und anderen Lösungsmitteln, mit 5% Jod der angewandten Menge Stilben versetzt, gaben nach zweimonatlicher Belichtung kein Polymeres; ich erhielt unverändertes Stilben zurück. In diesem Falle verzögert Jod die Polymerisation in benzolischer Lösung, resp. beeinträchtigt die Wirkung des Benzols als Photokatalysator.

Ob Stilben durch Säuren zur Polymerisation gebracht werden kann, ist bisher noch nicht untersucht worden.

V. Ungesättigte und gesättigte Polymere.

Ein Überblick über die bisher gewonnenen Ergebnisse zeigt, daß die vier hier erwähnten Kohlenwasserstoffe der Styrolreihe je nach den Bedingungen in verschiedene Polymere umgewandelt werden können.

I. Styrol in 1. Metastyrol $(C_8H_8)_x$
2. flüssiges Distyrol, Sdp. 310—312° $(C_8H_8)_2$
3. flüssiges Distyrol, $Sdp._{12}$ 140—150° $(C_8H_8)_2$
4. Tetrastyrol $(C_8H_8)_4$.

II. α-Methylstyrol in 1. flüssiges Dimeres $(C_9H_{10})_2$, $Sdp._{16}$ 175°
2. festes Dimeres $(C_9H_{10})_2$, Temp. 52°
3. hochmolekulare Polymere $(C_9H_{10})_x$ $x > 7$

III. α-Phenylstyrol in 1. festes Dimeres $(C_{14}H_{12})_2$, Smp. 112°

IV. ω-Phenylstyrol in 1. festes Dimeres $(C_{14}H_{12})_2$, Smp. 163°.

Bei den drei letztgenannten Kohlenwasserstoffen ist die Untersuchung noch nicht in der umfassenden Weise wie beim

Styrol durchgeführt. Durch Einwirkung von Jod bei II, von Säuren bei III und IV wird man wahrscheinlich auch hier eine noch größere Anzahl Polymerer herstellen können.

Alle diese Polymerisationsprodukte sind in einer Hinsicht durch ihr chemisches Verhalten grundverschieden und daher in zwei Hauptgruppen zu zerlegen: die gesättigten und die ungesättigten Polymeren.

Für das Zustandekommen der spontanen Polymerisation ist das Vorhandensein freier Energiemengen im Moleküle erforderlich, die eben die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung bedingen. Je größer die freie Energiemenge ist, ein desto leichterer Anstoß wird genügen, um die Reaktion herbeizuführen. Am empfindlichsten ist in dieser Hinsicht das Styrol, bei dem schon die von außen in Form von Licht oder Wärme zugeführte Energie zur Polymerisation genügt. Durch Ersatz der Äthylenwasserstoffatome im Styrol durch die Methyl- und Phenylgruppe wird die Reaktionsfähigkeit des Moleküls eingeschränkt, d. h. die freie Energie vermindert, und zwar deutlich bemerkbar, abnehmend vom Styrol über das α-Methylstyrol, bei dem nach einjähriger Belichtung gerade eben ein Polymeres wahrnehmbar wird, zum α-Phenylstyrol, das sich spontan nicht mehr polymerisiert.[1])

In dem Maße, wie die Autopolymerisation abnimmt, wächst aber die Geschwindigkeit der Autoxydation. Diese zweite Reaktion verläuft beim Styrol sehr langsam, beim α- und ω-Phenylstyrol wesentlich schneller. Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Reaktionen zu vermuten. Bei der Autoxydation entsteht durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den autoxydablen Stoff zunächst ein Peroxyd,[2]) beim Styrol z. B. das $C_6H_5\,CH{-}CH_2$ (O–O). Durch Zerfall dieses Peroxydes wird sich entweder Benzaldehyd und Formaldehyd, oder aber wieder Styrol bilden, das im nascenten Zu-

---

[1]) Durch weitere Einführung von Phenylgruppen wird die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung so herabgemindert, daß z. B. daß Tetraphenyläthylen $C_6H_5C = C \cdot C_6H_5$ (mit C_6H_5 und C_6H_5) Brom nur sehr schwierig addiert.
Biltz, Ann. Chem. **296**, 231 und 263 (1897).

[2]) C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904, p. 31.

stand, in dem man freie Valenzen annehmen darf, direkt in ein Polymeres übergeht. Durch eine solche Hypothese wird vielleicht der anormale Polymerisationsverlauf des Styrols und die Phänomene der photochemischen und thermischen Nachwirkung erklärlich. Bei der autokatalytischen, anormalen Polymerisationsreaktion des Styrols kann das Peroxyd der Katalysator sein. Erst wenn eine größere Menge dieses Katalysators gebildet ist, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit in ein meßbares Stadium eintreten, ähnlich wie bei der Polymerisation des α-Phenylstyrols in Gegenwart von Jod.

Das Styrol wird erst bei längerem Aufbewahren zur Polymerisation „prädisponiert", weil hiernach die Bildung des Peroxydes langsam verläuft. Da nun aber Autoxydationen ganz allgemein im Licht und bei Erwärmung schneller verlaufen als im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur, so wäre die photochemische und thermische Nachwirkung so aufzufassen, daß während der Belichtung oder Erwärmung reichlich Peroxyd entsteht, das bei Ausschaltung der Energiequellen schnell in das Polymere zerfällt. Versuche, die Gültigkeit dieser Hypothese zu prüfen, sollen demnächst unternommen werden.

Fassen wir nun die bisherigen Ergebnisse zusammen, so kommen wir zu folgender Gesetzmäßigkeit:

A. Die durch spontane Polymerisation entstehenden Produkte sind in jedem Falle gesättigt, ebenso die durch Katalyse von Jod entstehenden Polymeren.[1])

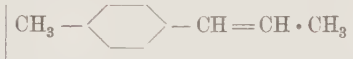
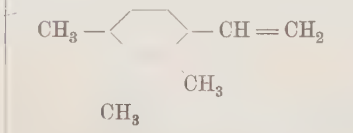
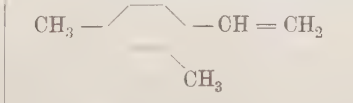
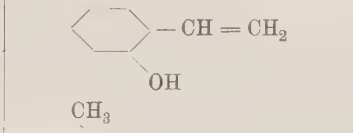
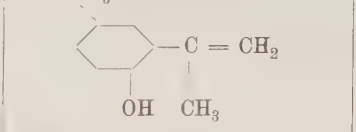
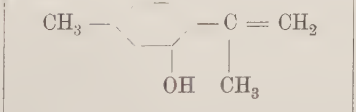
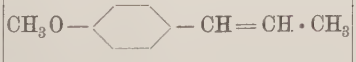
B. Die in Gegenwart von Säuren entstehenden Polymerisationsprodukte sind meist ungesättigt. Die Bildung der gesättigten Poly (α-Methylstyrole) im Beisein von Salzsäure oder Schwefelsäure ist eine Ausnahme.

Bei der großen Zahl der bekannten Styrolkohlenwasserstoffe sind bisher nur wenige auf ihre Polymerisierbarkeit untersucht worden, so daß eine Gegenüberstellung meiner Beobachtungen mit denen anderer Forscher unter dem Mangel an Material zu leiden hat. Die zwei Arten von Polymerisationsprodukten, die gesättigten und ungesättigten, finden wir bei ihnen wieder.

---

[1]) Die Entstehung des gesättigten Bisstilbens durch Insolation einer benzolischen Stilbenlösung ist, wie oben gezeigt wurde, auf Photokatalyse zurückzuführen. Die Reaktion nimmt eine Sonderstellung ein.

A. Gesättigte Polymerisationsprodukte sind aus folgenden Verbindungen erhalten worden:

	Name	Formel	Gesättigtes Polymerisationsprodukt
I	4-Äthylstyrol		$(C_{10}H_{12})_x$
II	4-Methyl-1-propenyl-benzol		$(C_{10}H_{12})_n$
III	2,4-Dimethylstyrol		$(C_{10}H_{12})_8$
IV	2,4,5-Trimethylstyrol		$(C_{11}H_{14})_x$ Smp. 118°
V	2-Oxystyrol		$(C_8H_8O)_x$
VI	1′,5-Dimethyl-2-oxy-styrol		$(C_{10}H_{12}O)_2$
VII	1′,4-Dimethyl-2-oxy-styrol		a) $(C_{10}H_{12}O)_2$ Smp. 72—74° b) $(C_{10}H_{12}O)_2$ amorph c) $(C_{10}H_{12}O)_2$ Smp. 132°
VIII	Anethol		a) $(C_{10}H_{12}O)_x$ b) $(C_{10}H_{12}O)_2$ Smp. 123—125° c) $(C_{10}H_{12}O)_2$ Sdp. 245—255°

Zur Ergänzung der Tabelle sei folgendes hinzugefügt:

I. 4-Äthylstyrol wurde von Klages und Allendorf[1]) erhalten; es polymerisiert sich beim Stehen in einigen Wochen zu einem geruchlosen, zähen durchsichtigen Harze von unbekanntem Molekulargewicht.

[1]) Berl. Ber. **35**, 2247 (1902).

II. 4-Methyl-1-propenylbenzol verwandelt sich bei längerem Stehen für sich oder mit Chlorcalcium in ein Polymeres von unbekanntem Molekulargewicht.[1]) Es ist eine weiße, geruchlose Substanz, in Äther und Chloroform leicht, in Alkohol wenig löslich, beim Erhitzen glatt in das Monomere zerfallend. Klages[2]) beobachtete bei diesem Kohlenwasserstoffe keine spontane Polymerisation, erhielt jedoch bei der Darstellung des Monomeren aus $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bei Abspaltung der Salzsäure mit Anilin ein festes polymerisiertes Produkt, das er jedoch nicht näher untersuchte. Wurde die Spaltung durch methylalkoholisches Kali vorgenommen, so war das resultierende 4-Methyl-1-propenylbenzol durch Polymere verunreinigt.

III. Aus 2,4-Dimethylstyrol gewann Klages[3]) durch Erhitzen des Golddoppelsalzes des Additionsproduktes von Pyridin an 1,3-Dimethyl-4-chloroäthylbenzol mit Wasser auf 120° das Polymere. Es ist eine zähflüssige Substanz von der Konsistenz des Kanadabalsams und hat das achtfache Molekulargewicht.

IV. 2,4,5-Trimethylstyrol wandelt sich beim Kochen in ein kristallinisches, bei 118° schmelzendes Polymeres um,[4]) dessen Molekulargewicht nicht bekannt ist.

Die Kenntnis einiger Polymerisationen der folgenden drei Verbindungen verdanken wir den Untersuchungen von Fries und Fickenwirth.[5])

V. Das 1-Oxystyrol (Smp. 29°) erweicht nach mehrtägigem Stehen. (Wahrscheinlich bildet sich eine Lösung des Monomeren im Polymeren.) Bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln findet nur sehr langsame Polymerisation statt; durch Erwärmen wird die Reaktion stark beschleunigt. Das Polymere (Molekulargewicht unbekannt) ist glashart und alkaliunlöslich; bei der Destillation wird es ähnlich wie das Monomere zersetzt unter Bildung roter und violetter Harze. Das ganze Verhalten erinnert sehr an Metastyrol.

---

[1]) Errera, Gaz. chim. **14**, 506 (1884).
[2]) Berl. Ber. **35**, 2252 (1902).
[3]) loc. cit. p. 2247.
[4]) Klages u. Allendorf, Berl. Ber. **31**, 1007 (1898).
[5]) Berl. Ber. **41**, 367 (1908); Ann. Chem. **362**, 42 (1908).

VI und VII. Das 1′,5- und das 1′,4-Dimethyl-2-oxystyrol zeigen übereinstimmende Polymerisationserscheinungen. Bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme, rasch beim Kochen mit wässriger Salzsäure tritt Polymerisation ein. 1′,5-Dimethyl-2-oxystyrol liefert auf diese Weise ein Dimeres; 1′,4-Dimethyl-2-oxystyrol geht spontan und in Gegenwart von Salzsäure in ein Dimeres Smp. 72—74° (A) über. Das Dimere (A) liefert beim Schmelzen ein amorphes Gemenge von (A) und einem zweiten Dimeren (B). Durch Jodwasserstoff bildet das 1′,4 Dimethyl-2-oxystyrol ein drittes Dimeres, das von den bisher genannten verschieden ist. Smp. 132°. Alle Dimeren regenerieren beim Erhitzen die entsprechenden Monomeren.

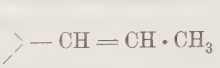
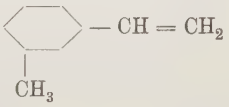
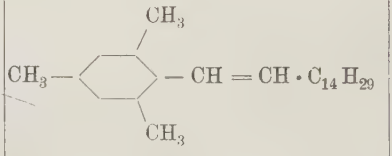
VIII. Orndorf, Terrasse und Morton[1]) erforschten die Polymerisationen des Anethols. Durch Erhitzen des Anethols entsteht das flüssige Dianethol, Sdp. 245—255°, das auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch außerordentlich langsam (23 Jahre)[2]) gebildet wird. Durch Licht polymerisiert sich Anethol zu einem Produkt,[3]) das noch nicht untersucht worden ist. Außer diesen spontanen Reaktionen erfolgt Polymerisation mit Schwefelsäure, Salzsäure und Jod (in Jodkaliumlösung). Es entsteht stets das Anisoin, ein Polymeres, das ebenso wie Metastyrol ein Körper im kolloiden Zustande ist und dessen Molekulargewicht daher unbekannt ist. Beim Erhitzen spaltet sich Anisoin in das flüssige Dianethol und in monomeres Anethol. Ein weiteres Polymeres, das feste Dianethol Smp. 123—125°, wurde durch Erhitzen von Anethol mit Zinkchlorid gewonnen. Alle drei Polymeren sind gesättigt.

Der Vollständigkeit wegen sei angeführt, daß A. Béhal und M. Tiffeneau[4]) bei der Einwirkung von überschüssigem Magnesiumbrombenzol auf Anisaldehyd neben Anethol auch ein flüssiges Dimeres Sdp. 205—210° erhielten; sie halten dieses Produkt trotz des niedrigen Siedepunktes mit dem von oben genannten Forschern erhaltenen flüssigen Dianethol Sdp. 245—255° für identisch.

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. **19**, 845 (1897).
[2]) W. Knapp, Chem. Centr. 1910. II. 1380.
[3]) Varda, Gaz. chim. **21**, 183 (1891).
[4]) Chem. Centr. 1908. I. 1624.

Neben den bisher erwähnten 8 polymerisierbaren Styrolkohlenwasserstoffen sind noch einige andere bekannt, die zu einer Polymerisation zu neigen scheinen, oder bei denen man nur auf Grund physikalischer Messungen Polymerisation vermutet hat. Von diesen seien folgende genannt:

Name	Formel	Beobachtungen
Propenylbenzol		Polymerisiert sich nach Klages[1] wahrscheinlich beim Erhitzen Kunckell[2]) stützt seine gegenteilige Ansicht dadurch, daß bei mehrfacher Destillation das Präparat denselben konstanten Sdp. behielt. Es ist offenbar daß ein solcher Schluß verfehlt ist, da ein etwa vorhandenes Polymerisationsprodukt beim Destillieren in das Monomere zerfällt.
m - Methylstyrol		Wird beim Stehen fest[3]).
1 - Isopropyl - 4 - propenylbenzol		Vermutete Polymerisation, da die Verbindung erhebliche Siedepunktsdifferenzen zeigt[4]).
Hexadekenyl - mesithylen		Zeigte einige Monate nach der Darstellung erhöhtes Molekulargewicht[5]).

[1]) Berl. Ber. **36**, 621 (1903).

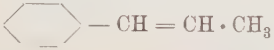
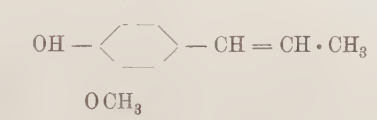
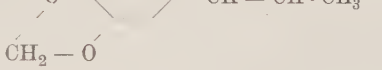
[2]) Berl. Ber. **36**, 771 (1903).

[3]) Müller, Berl. Ber. **20**, 1215 (1887).

[4]) Kunckell, Berl. Ber. **36**, 2237 (1903).

[5]) Klages, Berl. Ber. **35**, 2260 (1902). An anderer Stelle (Berl. Ber. **35**, 2247 [1902]) gibt Klages an, daß Propenylmesithylen sich nicht spontan polymerisiere. So sei z. B. 2,4,6-Trimethylstyrol nach einem Jahre nicht polymerisiert.

B. Ungesättigte Polymerisationsprodukte liefern einige rein aliphatisch substituierte Äthylene IX, X, XI und die folgenden Styrolderivate XII—XV.

	Name	Formel	Ungesättigte Polymere
X	Propylen	$CH_3\,CH = CH_2$	Dimeres und Hexameres. (?)
X	Isobutylen	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = CH_2$	Dimeres und Trimeres.
XI	Amylen	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = CH \cdot CH_3$	Dimeres, Trimeres, Tetrameres. (?)
II	Propenylbenzol		Dimeres.
III	1-Methyl-4-propenylbenzol		Dimeres.
IV	Isoeugenol		Dimeres.
V	Isosafrol		Dimeres.

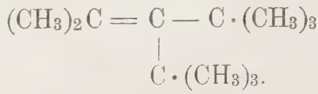
IX. Durch Erhitzen des Propylenbromids mit Zink und Essigsäure glaubt Prunier[1]) ein Di- und ein Hexapropylen (Sdp. 70 – 80° und 330—340°) erhalten zu haben. Molekulargewichtsbestimmungen sind nicht ausgeführt worden, der Forscher hat wahrscheinlich nur auf Grund der Siedepunkte das doppelte und sechsfache Molekulargewicht vermutet. Neuere Untersuchungen liegen nicht vor.

X. Beim Zusammengeben von Isobutylen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur das Dimere, bei gelindem Erwärmen das Trimere.[2]) Beide Polymeren addieren 1 Mol Brom. Die Struktur des Diisobutylens ist nach J. Lemontoff[3]) durch seine Synthese aus tertiärem Butyljodid und Isobutylen sichergestellt:

$$(CH_3)_2C = CH_2 + JC(CH_3)_3 = HJ + (CH_3)_2C = CH - C(CH_3)_3.$$

[1]) J. 1873, 320.
[2]) Butlerow, Ann. Chem. **189**, 44 (1877).
[3]) Ann. chem. **196**, 116 (1879).

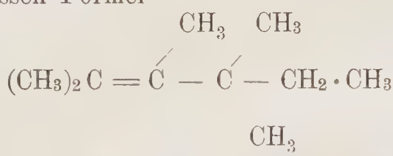
Das Tri-isobutylen entsteht nicht aus 1 Mol Isobutylen und 2 Mol Butyljodid, sondern aus 2 Mol Isobutylen (resp. 1 Mol Diisobutylen) und 1 Mol Butyljodid. Die Formel des Triisobutylens wäre demnach



Es hat die typische Struktur ungesättigter Polymerisationsprodukte.

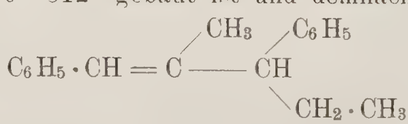
Malbot und Gentil[1]) wollen aus Isobutylalkohol mit Zinkchlorid und Isobutylchlorid noch höher polymerisierte Körper erhalten haben, deren Konstitution aber nicht ermittelt ist.

XI. Zinkchlorid oder Schwefelsäure[2]) verwandeln Amylen in Diamylen, dessen Formel



durch die Arbeiten von Butlerow,[3]) Kondakow[4]) und Ipatjew[5]) sehr wahrscheinlich gemacht worden ist. Triamylen stellte Bauer[6]) her durch längeres Stehenlassen von Amylalkohol und Zinkchlorid. Er analysierte sein Bromid $C_{15}H_{30}Br_2$.[7]) Bei der Reaktion soll ein Tetraamylen entstehen, von dem jedoch genauere Angaben fehlen.

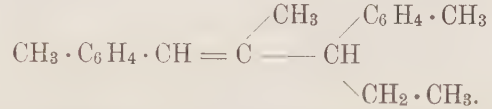
XII. Propenylbenzol wurde von G. Errera[8]) durch Kochen mit Natrium in ein klebriges, gelbliches, leicht violett fluoreszierendes Polymeres verwandelt, das Bromwasser entfärbt, bei 330° ohne Zersetzung destilliert und dessen Dampfdichte auf ein Dimeres hinweist. Der Forscher vermutet, daß es wie das flüssige Distyrol Sdp. 310—312° gebaut ist und demnach die Formel



1) Ann. chim. phys. [6] **19**, 393 (1890).
2) Berthelot, Ann. Chem. **128**, 311 (1863).
3) Chem. Centr. 1899. II. 176.
4) Ann. Chem. **128**, 463 (1863).
5) Chem. Centr. 1899. II. 176.
6) J. 1861. 660.
7) Ann. Chem. **61**, 249 (1866).
8) Gaz. chim. **14**, 507 (1884).

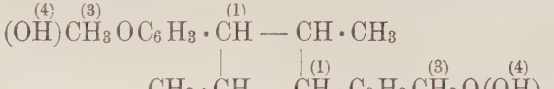
hätte. Dasselbe dimere Produkt scheint Delacre[1]) gewonnen zu haben, als er die durch Erhitzen von Dypnon erhaltenen Produkte, die hauptsächlich aus Propenylbenzol bestehen, 8 Tage lang erwärmte. Der Siedepunkt seines Dimeren lag höher als 320°, stimmt also mit dem des Erreraschen Dimeren überein.

XIII. Erhitzt man 1-Methyl-4-propenylbenzol 24 Stunden mit Bromwasserstoffsäure auf 190—200°, so erhält man eine durchsichtige, schwach gelbliche klebrige Masse, die bei 350° unzersetzt siedet.[2]) Die Werte der Dampfdichte lassen ein Dimeres vermuten. Seine Formel wäre

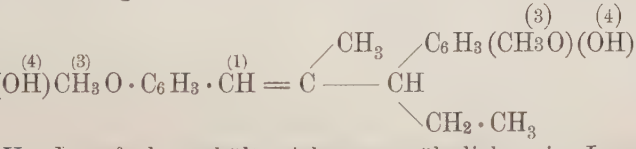


XIV. In Gegenwart von Säuren oder Salzen verwandelt sich nach Tiemann[3]) das Isoeugenol (besonders im Lichte) schnell in das kristallinische Diisoeugenol Smp. 180—181°. Spontan entsteht die Verbindung nicht.[4])

Das Dimere hat nicht die von Tiemann und Angeli und Mola[5]) aufgestellte Formel



sondern nach bisher noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von Stobbe folgende Formel:



XV. Isosafrol verhält sich ganz ähnlich wie Isoeugenol. Mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, entsteht Diisosafrol Smp. 145°.[5]) Phosphorpentachlorid wirkt ebenso.[6]) Ciamician und Silber erhielten das Dimere bei der Belichtung von Isosafrol mit einer Spur Jod.[7])

---

[1]) Chem. Centr. 1900, II. 255.
[2]) Errera, Gaz. chim. **14**, 505 (1884).
[3]) Berl. Ber. **24**, 2870 (1891).
[4]) Lippold, Inaug. Diss. Leipzig 1913.
[5]) Gaz. chim. **24**, 127 (1894).
[6]) Hoering und Baum, Berl. Ber. **42**, 1914 (1909).
[7]) Berl. Ber. **42**, 1389 (1909).

Alle diese von den anderen Forschern erhaltenen Polymeren lassen sich hinsichtlich ihres Entstehens, ihres Verhaltens und ihrer Konstitution ohne jede Schwierigkeit den von mir bei den vier Styrolen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten einordnen. Bei allen Verbindungen sieht man, daß spontane Polymerisation oder Polymerisation mit Jod nur gesättigte Polymere liefert. Säuren bewirken auch hier fast immer die Bildung ungesättigter Polymerer, nur in wenigen Fällen erhielt man durch den Einfluß von Säuren gesättigte Polymere. Warum einige Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Säuren diese Ausnahmestellung einnehmen, läßt sich aus dem vorliegenden, dürftigen Material noch nicht erkennen.

VI. Konstitution gesättigter Polymerer.

Wenn bei der Polymerisation eine ungesättigte Verbindung in ein gesättigtes Dimeres übergeht, so bleibt für die Struktur des entstandenen Produkts zunächst nur die Annahme einer Ringbildung übrig. Aus Äthylenverbindungen müssen also bei der Dimerisation R-Tetramethylenderivate entstehen.

Von diesem Standpunkte aus haben mehrere Forscher den Dimerisationsprodukten entsprechende Ringformeln gegeben. So z. B. Riiber[1]) dem Photopolymerisationsprodukte der Zimtsäure, der α-Truxillsäure, die Formel einer 1,3-Diphenylcyklobutan-2,4-Dikarbonsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-COOH \\ \qquad\quad | \quad\ | \\ HOOC-CH-CH-C_6H_5, \end{array}$$

die schon vorher von Liebermann für die aus den Cocainrückständen gewonnene Säure als sehr wahrscheinlich hingestellt worden war. Die Polymerisationsreaktion der Zimtsäure wäre dann durch folgendes Schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH=CH\cdot COOH \\ \qquad + \\ COOH\cdot CH=CH\cdot C_6H_5 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH-CH\cdot COOH \\ \qquad\quad | \quad\ | \\ HOOC\cdot CH-CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

zu veranschaulichen. Ebenso wird durch Riiber dem Photopolymeren der Cinnamylidenmalonsäure die Formel einer 1,3-

[1]) Berl. Ber. **35**, 2908, 4128 (1902).

Diphenyl-R-tetramethylen-2,4-di (äthenyl-β,β'-dikarbonsäure)[1]

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CH : C(COOH)_2 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ (HOOC)_2 C : CH \cdot CH - CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

gegeben, da diese Säure zudem noch durch Oxydation die α-Truxillsäure liefert. Andere Forscher schließen sich diesen Formulierungen an, allerdings immer mit der Reserve des mangelnden Beweises der α-Truxillsäureformel.

Das dimere Cinnamylidenbenzylcyanid bekommt unter diesem Vorbehalt nach Stobbe[2] die Formel eines 1,3-Diphenyl-R-tetramethylen-2,4-di (äthenyl-β-phenyl-β-cyanids):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CH : C(C_6H_5)CN \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ CN(C_6H_5) C : CH \cdot CH - CH \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Das dimere Dibenzalaceton erhält nach Prätorius und Korn,[3] die dimere α-Methylcinnamylidenessigsäure, nach Macleod[4] ganz analoge Ringformeln. Auch Guthzeit, Weiß und Schäfer[5] bezeichnen das durch Dimerisation von Dicarboxylglutaconsäureester erhaltene Produkt als Cyclobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonsäureoctoäthylester:

$$\begin{array}{l} (H_5C_2OOC)_2 = C - CH \cdot CH(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ (H_5C_2OOC)_2 \cdot CH \cdot CH - C = (COOC_2H_5)_2. \end{array}$$

Ferner Staudinger die aus den Ketenen entstehenden dimeren Verbindungen als R-Tetramethylenderivate, z. B. das dimere Dimethylketen[6] als

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 C - C = O \\ \quad\quad | \quad | \\ O = C - C(CH_3)_2, \end{array}$$

den dimeren Äthylketencarbonsäureester[7] als

$$\begin{array}{l} \quad\quad COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ (C_2H_5) \cdot C - C = O \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ O = C - C \cdot (C_2H_5) \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad COOC_2H_5, \end{array}$$

---

[1] Berl. Ber. **35**, 2411 (1902).
[2] Berl. Ber. **45**, 3399 (1912).
[3] Berl. Ber. **43**, 2741 (1910).
[4] J. Am. Chem. Soc. **44**, 331 (1910).
[5] J. pr. Chem. [2] **80**, 393 (1909).
[6] Berl. Ber. **39**, 970 (1906).
[7] Berl. Ber. **42**, 4908 (1909).

und schließlich hat Lebedew[1]) das dimere Dimethylallen als Diisopropyliden-1,2-cyclobutan formuliert

$$\begin{array}{l} CH_2 - C = C(CH_3)_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 - C = C(CH_3)_2. \end{array}$$

In analoger Weise wären also die von mir untersuchten gesättigten dimeren Styrole als R-Tetramethylenderivate zu formulieren, und zwar das gesättigte Distyrol Sdp.$_{12}$ 140—150°

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH_2 \\ \qquad | \qquad | \\ \qquad CH_2 - CH \cdot C_6H_5, \end{array}$$

das dimere α-Methylstyrol (Smp. 52°)

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot C - CH_2 \\ \qquad | \qquad | \\ \qquad CH_2 - C \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3. \end{array}$$

das dimere α-Phenylstyrol (Smp. 112°),

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot C - CH_2 \\ \qquad | \qquad | \\ \qquad CH_2 - C \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad C_6H_5, \end{array}$$

das dimere Stilben (Smp. 163°)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad | \qquad | \\ C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Da nun fast alle diese Polymeren durch bloßes Erhitzen sehr leicht in die Monomeren zerfallen,[2]) und da eine so leichte Spaltbarkeit bei den vielen nicht durch Polymerisation entstan-

---

[1]) Chem. Centr. 1911, II. 1915.

[2]) Nur der Guthzeitsche Ester erleidet die Rückspaltung erst mit Natriumäthylat; die Lebedewsche dimere Verbindung überhaupt nicht.

denen Cyclobutanverbindungen nicht beobachtet ist,[1] haben die genannten Forscher die Vierringformeln der Dimeren auf verschiedenen Wegen zu beweisen versucht.

Staudinger zeigte, daß das dimere Dimethylketen identisch ist mit dem von Wedekind und Weißwange[2]) dargestellten 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-diketo-R-tetramethylen, dessen Konstitution durch zwei Synthesen bewiesen ist. Ferner fand Staudinger, daß das dimere Dimethylketen bei der Hydrolyse Isobutyron $(CH_3)_2CH.CO.CH(CH_3)_2$, das dimere Diphenylketen Tetraphenylaceton $(C_6H_5)_2 \cdot CH.CO.CH(C_6H_5)_2$ liefert und schließlich der dimere Äthylketenkarbonsäureester sich ganz analog verhält.

Lebedew bewies die Formel des dimeren Dimethylallens dadurch, daß diese Verbindung sich bei der Hydrolyse in Dekan spaltet und daß ihr Ozonid bei der Zersetzung Bernsteinsäureanhydrid, Acetonperoxyd, Aceton und Isopropyliden-2-cyklobutanon

$$\begin{array}{l} CH_2 - C = O \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - C = C(CH_3)_2 \end{array}$$

liefert.

Stobbe[3]) hat neuerdings durch Photopolymerisation der Allo- und der beiden Isozimtsäuren die β-Truxillsäure erhalten, deren Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot COOH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot COOH \end{array}$$

durch die oxydative Spaltung zu Benzil und durch die pyrogene Spaltung zu Stilben sichergestellt ist.[4]) Da nun die Polymeri-

---

[1]) Als Ausnahmen seien angeführt das Calciumsalz der R-Tetramethylenkarbonsäure, das beim Erhitzen in Äthylen und einige komplizierte Ketone zerfällt (Colman, Perkin; J. Lond. Chem. Soc. **51**, 229 [1887]):

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH \cdot COOH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \text{ und } (C_4H_7)_2\,CO \text{ resp. } CH_3CO\,C_4H_7.$$

Ferner die R-Tetramethylen-1,3-diglyoxylsäure, die bei Zusatz von Ätzkali oder Salzsäure in Äthylen und Oxalsäure gespalten wird. (Kaltwasser, Berl. Ber. **29**, 2273 [1896]):

$$\begin{array}{l} COOH \cdot CO \cdot CH - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2 - CH \cdot CO \cdot COOH \end{array} \rightarrow 2\,C_2O_4H_2 + 2 \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

[2]) Berl. Ber. **39**, 1631 (1906).

[3]) Vgl. Pogossianz, Inaug.-Diss. Leipzig 1912. p. 27 u. 51.

[4]) Liebermann, Berl. Ber. **22**, 2254 (1889).

sation der drei labilen Zimtsäuren sicher zu einem Cyklobutanderivat führt, gewinnt auch das obengenannte Schema der Photosynthese der α-Truxillsäure aus der stabilen Zimtsäure sehr an Wahrscheinlichkeit. Man erkennt also aus diesen Beispielen, daß wesentliche Stützen für die Vierringformeln gesättigter dimerer Verbindungen vorhanden sind.

Trotzdem sind aber die Bedenken gegen diese Formeln nicht vollständig von der Hand zu weisen, da G. Schroeter[1]) durch Kondensation von Dialkylacetondikarbonsäureester mit konzentrierter Schwefelsäure Cyklobutanderivate vom Typus

$$\begin{array}{ccc} R_2 \cdot C & - & C = O \\ | & & | \\ O = C & - & C \cdot R_2 \end{array}$$

erhalten hat, die nicht identisch sind mit den dimeren Ketenen Staudingers. Eine Veröffentlichung der experimentellen Daten von Schroeter ist meines Wissens bisher noch nicht erfolgt. Schroeter versucht diese Verschiedenheiten mit der Annahme „gepaarter Moleküle" für Staudingers dimere Ketene zu erklären, wohingegen seine Verbindungen wahre Cyklobutanderivate sein sollen. Bei den gepaarten Molekülen sollen nur „Molekularvalenzen" zur Absättigung gelangt sein, bei seinen eignen Verbindungen dagegen wahre Kohlenstoffbindungen vorliegen.

Einen ähnlichen Zustand nimmt Thiele[2]) für das Metastyrol an, er vermutet, daß in dieser Verbindung viele Moleküle des monomeren Styrols durch Partialvalenzen zusammengehalten werden. Hildebrand[3]) überträgt diese Hypothese auf das gesättigte dimere α-Phenylstyrol, für das er auch eine Bindung der beiden α-Phenylstyrolmoleküle nur durch Partialvalenzen annimmt:

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_2 \cdot C & = & CH_2 \\ \vdots & & \\ CH_2 = C\,(C_6H_5)_2. & & \end{array}$$

Diese Annahmen Thieles und Hildebrands stützen sich nur auf die leichte Spaltbarkeit der Polymeren. Wie ich oben erwähnt habe, erleiden nun aber eine ganze Reihe von Cyklobutanderivaten eine ebenso leichte Spaltung. Man kann daher diese Tatsache allein auf keinen Fall als Beweis für eine

---

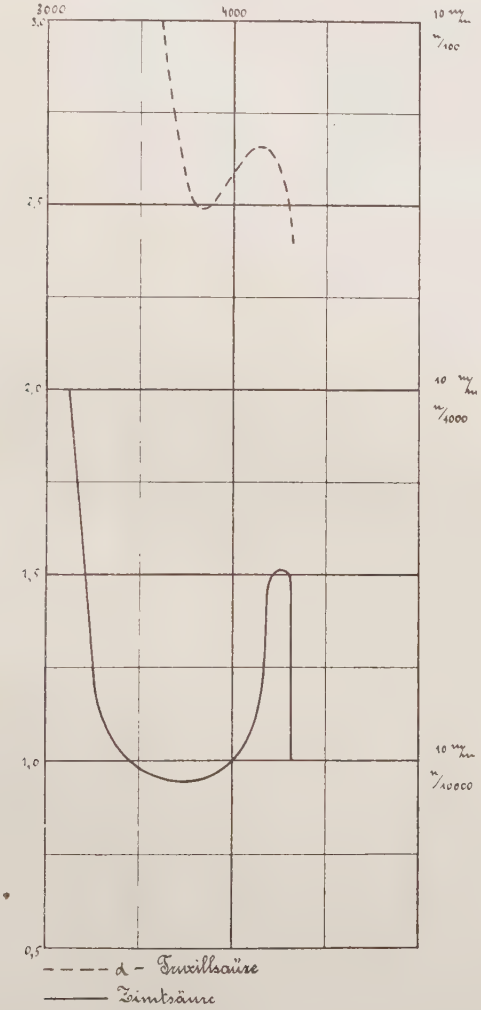
[1]) Z. angew. Chem. **24**, 232 (1911).

[2]) Ann. Chem. **306**, 92 (1899).

[3]) Inaug.-Diss. Straßburg 1909.

Bindung von Molekülen durch Partialvalenzen ansehen. Ob es gelingen wird, auf rein chemischem Wege eine Entscheidung zu treffen, welche Art von Bindung in den Polymeren vorliegt,

Tafel E.

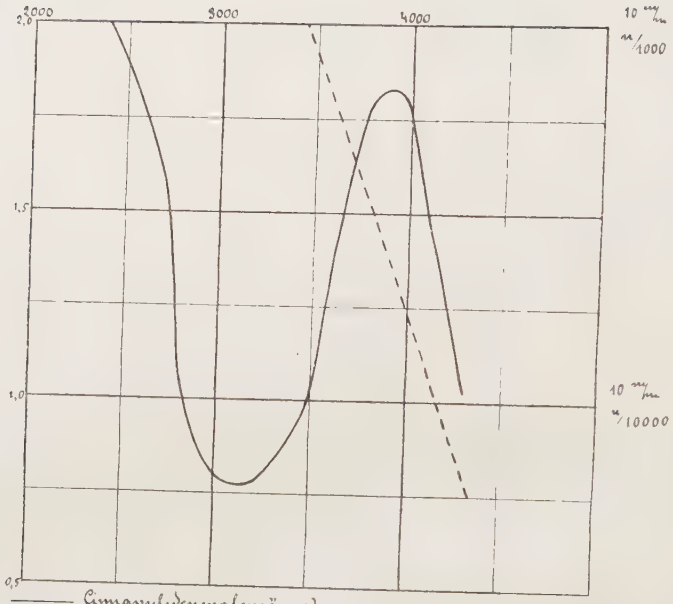


muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Stobbe[1]) hat an einer Reihe von Beispielen bewiesen, daß mit jeder Polymerisation, die gesättigte Dimere liefert, eine Bleichung verknüpft ist. Eine so fundamentale Umwälzung im

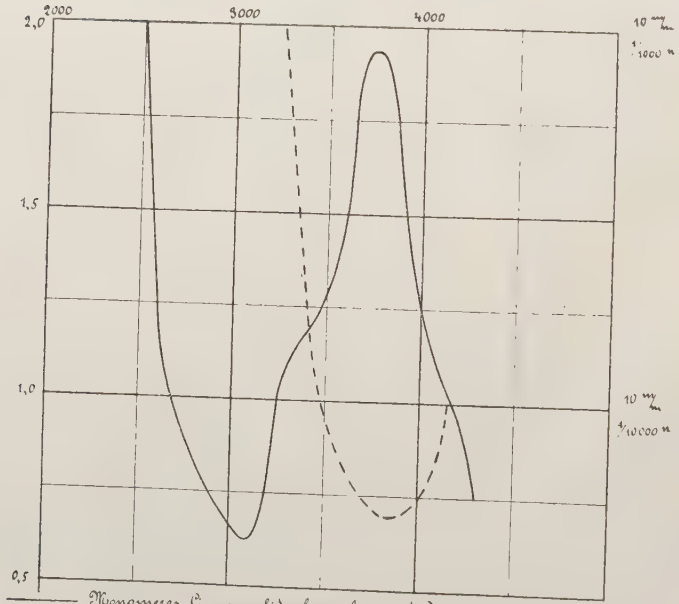
[1]) Berl. Ber. **44**, 960 (1911).

Tafel II.



——— Cimamylidenmalonsäure } Ebert, Inaug. Diss. Leipzig 1910 Fig. 50
– – – Dimere " " " }

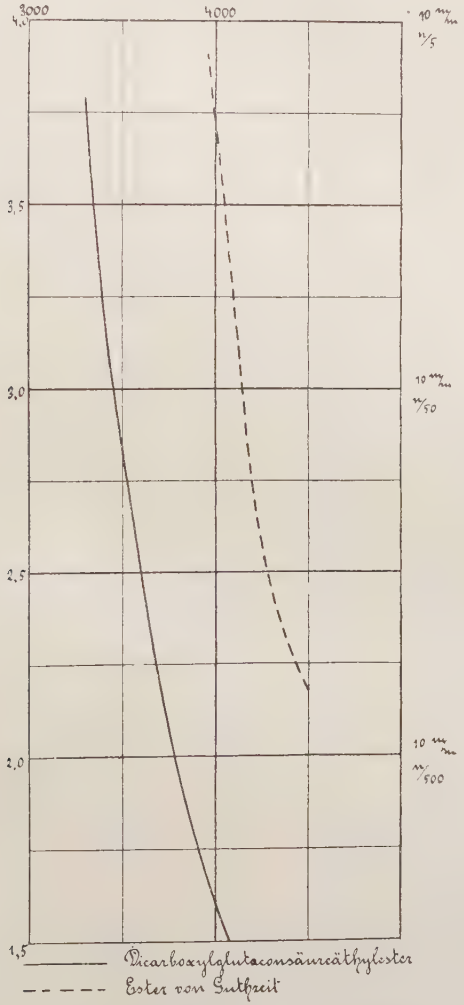
Tafel III.



——— Monomeres Cimamylidenbenzylcyanid } Stobbe, Berl. Ber. 45, 3338 (1912)
– · – · – Photodimeres Cimamylidenbenzylcyanid }

Molekül, wie der Übergang zweier Doppelbindungen in einen gesättigten Vierring, muß im physikalischen Verhalten der Verbindungen, besonders in deren Lichtabsorption zur Geltung kommen.

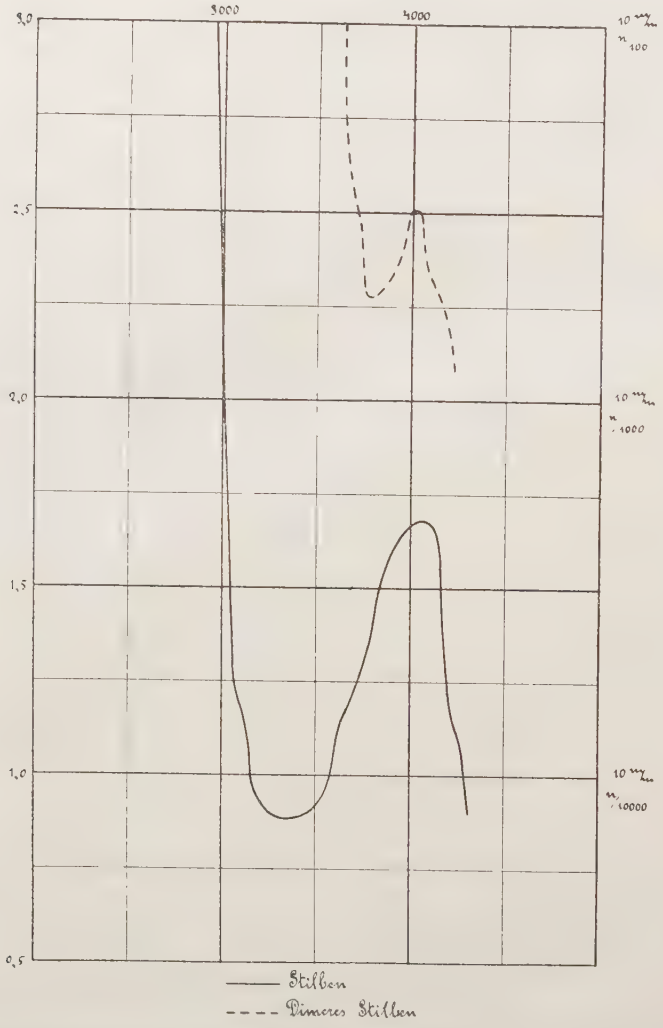
Tafel VIII



Nebenstehende Schwingungskurven der Zimtsäure und der α-Truxillsäure, der Cinnamylidenmalonsäure und ihres Dimeren, des Cinnamylidenbenzylcyanids und seines Dimeren (Tafel V—VII) zeigen den durch die Bleichung entstandenen Gegensatz zwischen monomeren und dimeren Verbindungen. Man sieht, daß eine Auf-

hellung bis zu 1000 Schwingungszahlen bei der Dimerisation eintritt, sobald die chromophore Gruppe $\left(\rangle C = C \langle\right)$ in den

Tafel II.

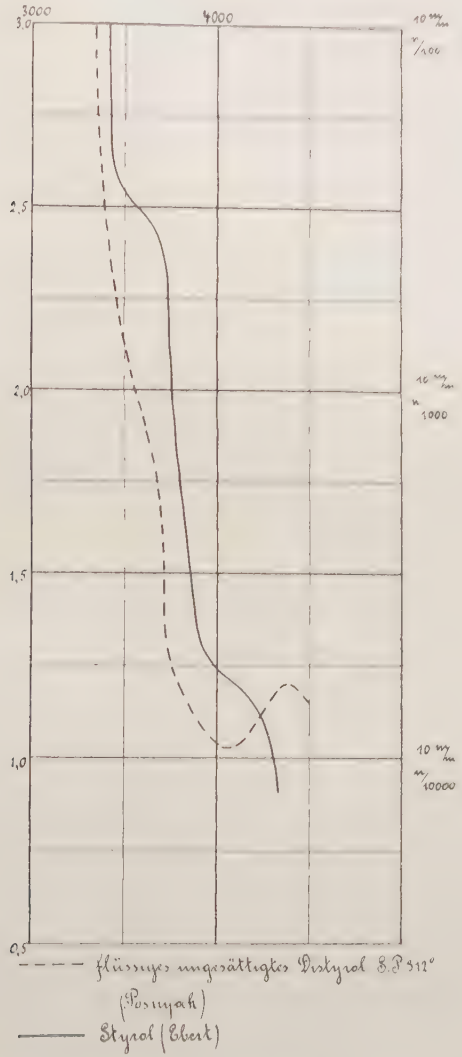


Ring übergeht. Hartmann[1]) bestimmte die Absorption des Dikarboxylglutaconsäureesters und seines Dimeren, des Guthzeitschen Esters. Die Kurven auf Tafel VIII zeigen, wie auch hier die Aufhellung des Dimeren stattgefunden hat.

[1]) J. pr. Chem. [2] **83**, 190 (1911).

Um die Frage zu entscheiden, ob die von mir untersuchten gesättigten dimeren Styrole auch Cyklobutanderivate sind habe ich ebenfalls ihre Absorption bestimmt. Man sieht in

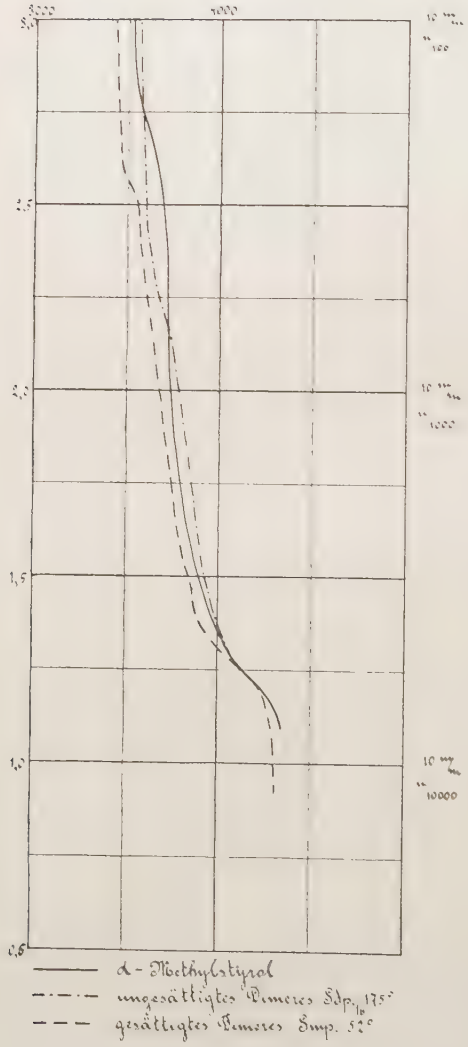
Tafel X.



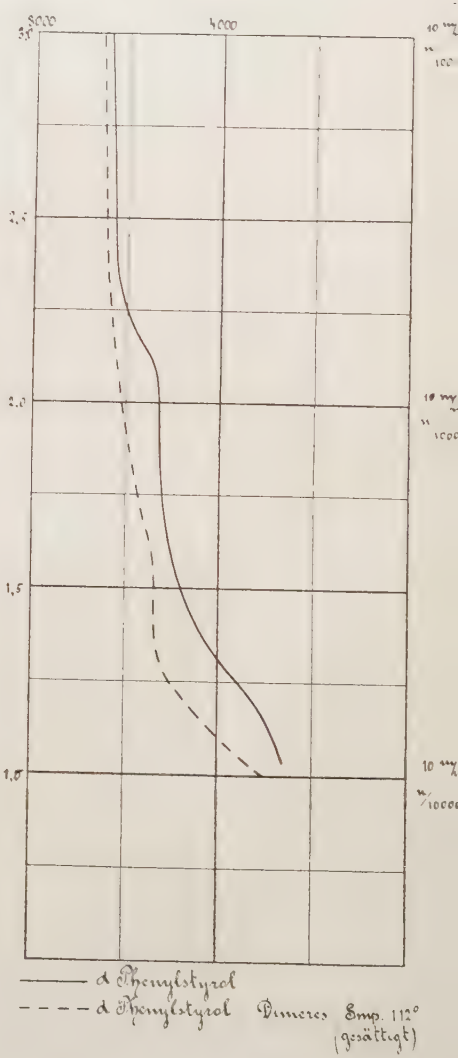
Tafel IX, daß das dimere Stilben bei 10 mm $\frac{n}{100}$ gegen das monomere eine Aufhellung über 700 Schwingungszahlen zeigt, ganz ähnlich wie bei dem Übergang der Zimtsäure zur α-Truxill-

säure. Es ist auch hier ohne Zweifel ein Ring gebildet worden, und das Bisstilben ist das 1,2,3,4-Tetraphenyl-R-tetramethylen.

Tafel V.



Tafel VI



Stobbe und Posnjak[1]) haben die Absorption des monomeren Styrols und des ungesättigten Distyrols bestimmt. Beide

[1]) Ann. Chem. **371**, 259 (1910).

Verbindungen absorbieren sehr ähnlich. Tafel X, XI, XII zeigen die Schwingungskurven der folgenden Styrole:

$C_6H_5 - \overset{\alpha}{C}H = \overset{\omega}{C}H_2$ Styrol.

$C_6H_5 - C(CH_3) = CH_2$ α-Methylstyrol.

$(C_6H_5)_2C = CH_2$ α-Phenylstyrol.

$C_6H_5 - CH = CH \cdot CH(C_6H_5)(CH_3)$ ungesättigtes Distyrol Sdp. 312°.

$C_6H_5 - C(CH_3) = CH \cdot C(C_6H_5)(CH_3)_2$ ungesättigtes dimeres α-Methylstyrol Sdp.$_{16}$ 175°.

Die Kurven aller dieser Verbindungen sind sehr ähnlich. Wasserstoff und aliphatische Reste am ω-Kohlenstoffatom haben also den gleichen Einfluß auf das Absorptionsvermögen. Substitutionen im Styrol haben wenig Einfluß auf die Farbe der entstehenden Verbindung.

In Tafel XI, XII sind die Schwingungskurven des gesättigten dimeren α-Methylstyrols und des gesättigten dimeren α-Phenylstyrols eingezeichnet. An Stelle der zu erwartenden Aufhellung tritt hier kaum eine Änderung der Absorption ein. Hier sind also bei der Dimerisation sicher Verbindungen entstanden, die nicht als wahre Cyklobutanderivate aufzufassen sind. Diese Dimeren sind jedenfalls gepaarte Moleküle, in denen die Bindung zweier Moleküle der Monomeren nur durch Molekularvalenzen resp. durch Partialvalenzen erfolgt ist.

Die Absorptionsmessung der gesättigten Dimeren gestattet im Gegensatz zu den bisher angewandten chemischen Methoden diese feinen Unterschiede im Bau eines Moleküls festzustellen. Bei einer Polymerisation, die gesättigte Dimere liefert, entstehen also entweder wahre Cyklobutanderivate oder gepaarte Moleküle.

VII. Photochemie der Stilbenderivate.

Oben wurde gezeigt, daß Stilben sich nur bei der Belichtung in benzolischer Lösung, nicht aber in fester Form oder in Gegenwart von Jod polymerisiert. In allen Fällen war eine geringe Photooxydation nachzuweisen, die bei der Lichtwirkung auf festes Stilben am größten ist; hierbei tritt auch Umlagerung in das stereoisomere Isostilben ein. Es war daher angezeigt, eine Reihe der zahlreich bekannten Stilbenderivate auf ihr photochemisches Verhalten zu studieren. Ich untersuchte

1. p. p′-Dinitrostilben (α- und β-Form)
2. o. o′-Dinitrostilben (α-Form)
3. Diphenyldinitroäthylen (α- und β-Form)
4. p. p′-Dinitrosostilben
5. p. p′-Diaminostilben
6. o. o′-Diaminostilben
7. p. p′-Diacetyldiaminostilben
8. p. p′-Diformyldiaminostilben
9. p. p′-Diaminostilben-o, o′-disulfonsäure
10. p. p′-Diacetyldiaminostilben-o,o′-disulfonsäure.

Die zuletzt genannte Verbindung (10) hatte Mallison als phototrop erkannt; sie wird nach Stobbe und Mallison[1]) und Thormann[2]) im kurzwelligen Lichte rot, nimmt aber bei darauf folgender Bestrahlung mit langwelligem Lichte oder beim Erwärmen ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Diese Phototropieerscheinung ist an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden.

Ich habe daher bei der Untersuchung der obigen zehn Stilbenderivate außer auf Polymerisation, Isomerisation und Oxydation auch auf phototrope Zustandsänderungen Rücksicht genommen.

---

[1]) Berl. Ber. **46**, 1226 (1913).

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

a) Dinitrostilbene und Dinitrosostilben.

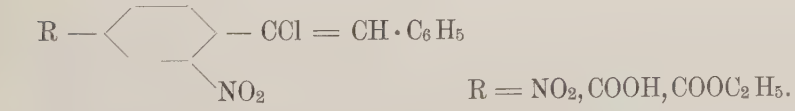
$NO_2C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4NO_2$ $NOC_6H_4 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4NO$.

Formel	Farbe	Verhalten beim Belichten	
		in fester Form	in Chloroformlösung
$\overset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4\overset{(4)}{NO_2}$			
α-Form Smp. 284°	hellgelb	nach 4 Wochen unverändert	nach 6 Monaten unverändert.
β-Form Smp. 210°	zitronengelb	nach 1 Woche schwach dunkler gelb	
$\overset{(2)}{NO_2} \cdot C_6H_4\overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4\overset{(2)}{NO_2}$ Smp. 192°	hellgelb	nach 1 Woche dunkler gelb	nach 6 Monaten o-Nitrobenzaldehyd nachweisbar.
$C_6H_5CH(NO_2) = CH(NO_2) \cdot C_6H_5$			
α-Form Smp. 186—187°	hellgelb	nach 14 Tagen größtenteils in Benzaldehyd zerfallen	
β-Form Smp. 105—107°	hellgelb	nach 1 Tag größtenteils in Benzaldehyd zerfallen	
$\overset{(4)}{NO} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(4)}{NO}$	rotbraun	nach 5 Monaten unverändert	

Die Dinitrostilbene sind lichtbeständige Verbindungen. Bei der o-Verbindung konnte nach langer Belichtung in Lösung eine geringe Photooxydation nachgewiesen werden; es entsteht o-Nitrobenzaldehyd.

Tritt die Nitrogruppe an die Doppelbindung im Stilben, so wird die Verbindung lichtempfindlich. Das Diphenyldinitroäthylen verändert sich im Dunkeln in zwei Jahren nicht, im Licht dagegen schnell, indem es in Benzaldehyd und Salpetersäure zerfällt. p-Dinitrosostilben ist vollständig lichtbeständig.

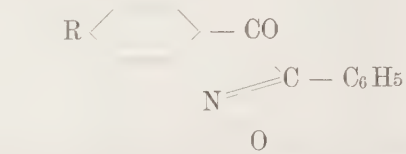
Pfeiffer und Sergiewskaja[1]) haben Nitrostilbene vom Typus



$R = NO_2, COOH, COOC_2H_5$.

[1]) Berl. Ber. **44**, 1107 (1911).

durch Belichtung in Isatogenderivate übergeführt:



Voraussetzung für diese Reaktion ist der Ersatz des α-Wasserstoffatoms im Stilben durch Chlor und das Vorhandensein einer Nitrogruppe in ortho-Stellung.

Diaminostilbene.

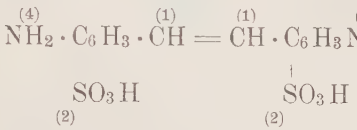
$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Formel	Farbe	Verhalten beim Belichten	
		in fester Form	in Benzollösung
$\overset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(4)}{NH_2}$ Smp. 227–228°	hellgelb	nach 6 Stunden schwach dunkler gefärbt.	nach 6 Monaten p-Aminobenzaldehyd nachweisbar.
Chlorhydrat	hellgelb	nach 1 Stunde schwach dunkler gefärbt.	
Sulfat	farblos	nach $^1/_2$ Stunde schwach dunkler gefärbt.	
$\overset{(2)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4\overset{(2)}{NH_2}$	gelb	nach 1 Stunde schwach dunkler gefärbt.	nach 4 Monaten Oxydation nachweisbar.
$HCO\overset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4\overset{(4)}{NH}OCH$	gelb	nach 8 Tagen schwache Braunfärbung.	
$CH_3CO\overset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4\overset{(4)}{NH} \cdot COCH_3$ Smp. 322°	grau, perlmutterglänzend	nach 4 Wochen schwach dunkler gefärbt.	nach 6 Monaten nicht verändert.

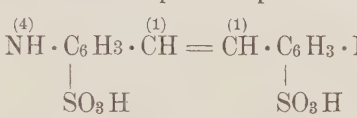
Diese Verbindungen sind etwas lichtempfindlich. Nach einigen Stunden kräftiger Sonnenbestrahlung ist eine Farbänderung wahrzunehmen. Die Salze dieser Base sind lichtempfindlicher als die freie Base selbst; das Acetyl- und Formylderivat dagegen ist

viel lichtbeständiger. Bei Belichtung in Lösungsmitteln konnten die entsprechenden Aminobenzaldehyde nachgewiesen werden. Es tritt also geringe Oxydation ein.

Diaminostilbendisulfonsäure und ihre Acylderivate.



Durch den Eintritt des Sulfonsäurerestes wird die Lichtempfindlichkeit des p-Diaminostilbens außerordentlich erhöht. Die p. p′-Diaminostilben-o, o′-disulfonsäure läßt im Sonnenlicht innerhalb einer Minute eine deutliche Farbänderung erkennen, die jedoch irreversibel ist; Phototropie liegt nicht vor. Bei Belichtung in wässriger Lösung konnte eine Änderung nicht konstatiert werden; in organischen Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich. Das Diacetyl- und das Diformylderivat dieser Verbindung sind die bekannten phototropen Stoffe:



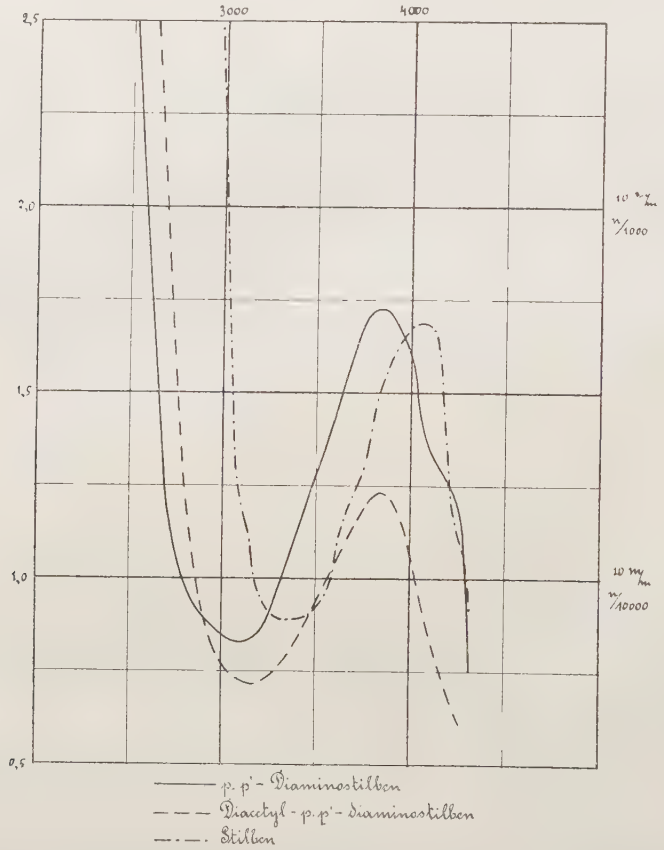
Da nun die Stilben-o, o′-disulfonsäure und auch die p. p′-Dibenzoyldiaminostilben-o, o′-disulfonsäure lichtbeständige Verbindungen sind,[1]) so erkennt man, daß das Auftreten der Phototropie an das Zusammenwirken der Acetylamino- resp. Formylaminogruppe mit der Sulfonsäuregruppe im Stilbenmolekül geknüpft ist, wie die folgende Tabelle deutlich zeigt:

Name		Farbe	Verhalten beim Belichten
Stilbendisulfonsäure		farblos	lichtbeständig
Diaminostilbendisulfonsäure		gelb	nach 1 Minute rotgelb; irreversibel.
Diacetyldiamino	stilbendisulfonsäure	farblos	nach 1 Sek. rot; reversibel, phototrop.
Diformyldiamino	stilbendisulfonsäure	farblos	nach 1 Sek. rot; reversibel, phototrop.
Dibenzoyldiamino	stilbendisulfonsäure	hellgrünlich gelb	nach 24 Stunden schwach dunkler; irreversibel.

[1]) Stobbe und Mallison, loc. cit. p. 1235.

Es gelang mir nachzuweisen, daß der phototropen Diacetylsäure neben der umkehrbaren Lichtreaktion auch eine irreversible Farbänderung zukommt. Nach achtwöchiger Belichtung wurde aus der Verbindung eine farblose wenig lichtempfindliche Substanz gewonnen, die von der ursprünglichen phototropen chemisch

Tafel XIII.

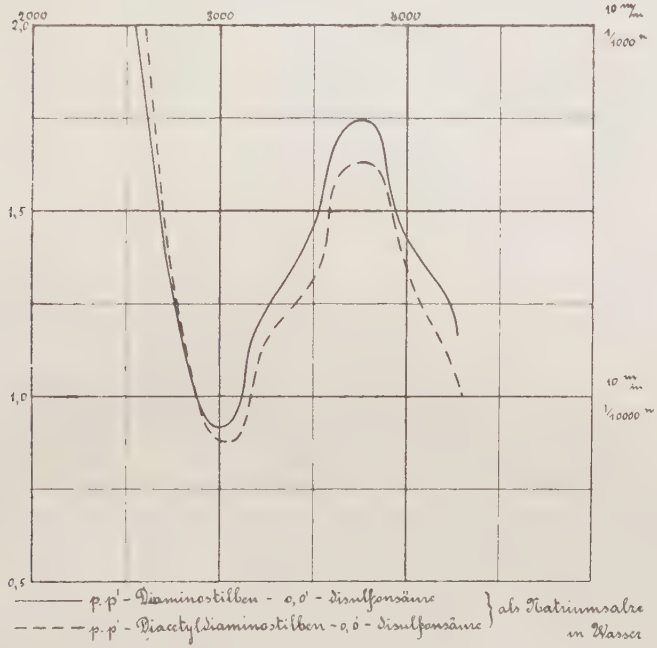


völlig verschieden ist. Die Versuche konnten wegen Materialmangel nur in kleinem Maßstabe ausgeführt werden. Die Analyse des Photoprodukts sowie eine Absorptionsmessung im Ultraviolett gaben dieselben Werte wie die ursprüngliche Diacetylsäure. Es scheint demnach eine Isomerie oder eine Polymerisation eingetreten zu sein. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

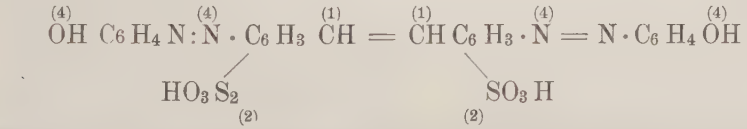
Die beistehenden Schwingungskurven (Tafel XIII, XIV) zeigen die Lichtabsorption einiger Stilbenderivate im Ultraviolett.

Man sieht, daß die eintretende Amino-, Diacetylamino- oder Sulfonsäure-Gruppe von geringem Einfluß auf die Absorption ist; alle Verbindungen zeigen das typische Stilbenband. Die so stark phototrope Diacetylsäure absorbiert ganz ebenso wie die nicht phototrope Diaminosäure.

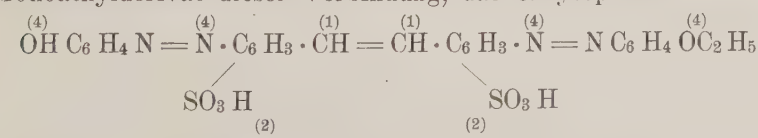
Tafel XIV



Im Anschluß an diese Versuche wurden zwei technische Farbstoffe auf ihre Lichtempfindlichkeit geprüft:
Brillantgelb



färbt sich nach dreitägiger Sonnenbestrahlung dunkler. Das Monoäthylderivat dieser Verbindung, das Chrysophenin



blieb nach wochenlanger Bestrahlung unverändert.

Einfluß der anstehenden Atmosphäre auf die Lichtempfindlichkeit der Stilbenderivate.

Da bei der Belichtung der Stilbenderivate in Lösungen weder Polymere noch Isomere, sondern nur geringe Oxydationsprodukte gefunden werden konnten, so war zu untersuchen, ob bei der Belichtung der festen Verbindungen die beobachteten Farbänderungen auch nur auf Oxydationen beruhten. Zu diesem Zwecke wurden die am meisten lichtempfindlichen in reinem trocknen Wasserstoffgas bestrahlt. Hierbei blieb der Lichteffekt aus, ein Beweis, daß die Lichtempfindlichkeit auf Oxydation beruht. Thormann[1]) hat gefunden, daß die Phototropie der Diacetylsäure in Wasserstoffatmosphäre nicht eintritt. Diese Versuche wurden wiederholt und bestätigt. Da die Diacetylsäure im Lichte außerordentlich empfindlich gegen die geringsten Spuren Sauerstoff ist, so ist diese Substanz als Sauerstoffindikator zu empfehlen. Thormann konnte die Verbindung 15 Minuten in Wasserstoff mit Bogenlampen belichten, ohne daß eine Wirkung eintrat; durch besondere Vorsichtsmaßregeln gelang es mir, die Verbindung in Wasserstoffgas 5 Tage in praller Sommersonne fast unverändert zu halten. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt und der besseren Übersicht halber in Parallele mit den Ergebnissen der Belichtung in Luft gebracht worden:

Name	Belichtungszeit Tage	Verhalten	
		in Wasserstoff	in Luft
p. Diaminostilben	5	keine Veränderung	deutlich gebräunt
β. Diphenyldinitroäthylen	5	sehr schwach gedunkelt	vollständig zerflossen
Diaminostilbendisulfonsäure	5	keine Veränderung	congobraun
Diacetylsäure	5	sehr schwach rosa	tief dunkelrot
Diacetylsäure Na-Salz	5	keine Veränderung	tief dunkelrot

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

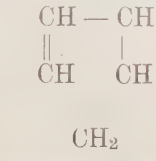
VIII. Polymerisation des Cyclopentadiens.

Dunkelpolymerisation.

Stobbe und Reuss[1]) haben im Anschluß an ihre Untersuchungen über die Polymerisation des Styrols zu Metastyrol von denselben Gesichtspunkten aus die Reaktion der spontanen Polymerisation des Cyclopentadiens zum Dicyclopentadien

$$2\ C_5H_6 \rightleftharpoons (C_5H_6)_2$$

im Dunkeln und im Licht untersucht. Das entstehende Dicyclopentadien schmilzt bei 32° und besitzt nach Kraemer und Spilker[2]) folgende Konstitutionsformel:



Da der Brechungsexponent des Dimeren ($n\,\frac{20°}{C} = 1{,}51047$) sehr verschieden ist von dem des Monomeren ($n\,\frac{20°}{C} = 1{,}44113$) und da die beiden Kohlenwasserstoffe unbegrenzt mischbar sind, konnten Stobbe und Reuss durch Refraktionsmessung mit großer Genauigkeit den Polymerisationsverlauf feststellen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist folgendes: Cyclopentadien polymerisiert sich im Dunkeln sehr schnell, bei 20° in 30 Tagen bis zu etwa 100 %. Die Reaktion setzt gleich zu Anfang mit großer Geschwindigkeit ein, um sich dann in den späteren Stadien, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, zu verlangsamen. (Normaler Prozeß.) Der Temperaturkoeffizient = 2.

Da nach C. Engler und W. Frankenstein[3]) und nach Weger[4]) sowohl das monomere als auch das dimere Cyclopentadien leicht mit Sauerstoff reagieren sollen, so war zu untersuchen, ob neben der spontanen Polymerisation auch eine Autoxydation stattfindet.

Da nun Stobbe und Reuss in Gegenwart von Luft und von Kohlensäure die gleiche Änderung des Brechungsexponenten beobachtet und hieraus auf den gleichen Verlauf der Reaktion

---

[1]) Ann. chem. **391**, 151 (1912).
[2]) Berl. Ber. **29**, 552 (1896).
[3]) Berl. Ber. **34**, 2938 (1901).
[4]) Z. angew. Chem. **22**, 344 (1909).

geschlossen hatten, mußte erforscht werden, ob das in Luft entstandene Produkt wirklich identisch mit dem in Kohlensäure entstandenen gewesen war.

Da nun ferner ein absolut sauerstofffreies Kohlensäuregas nur sehr schwierig herzustellen ist und da das Versuchsobjekt für die Refraktionsbestimmung mit Luft in Berührung kommen muß, habe ich vorgezogen, eine Oxydation durch Elementaranalysen zu bestimmen und den Einfluß des Oxydationsproduktes auf den Brechungsexponenten des Gemenges von monomerem und dimerem Cyclopentadien zu ermitteln.

Das monomere Cyclopentadien wurde aus einem von der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogenen Dicyclopentadien nach dem von Stobbe und Reuss angegebenen Verfahren hergestellt; es zeigte den Brechungsexponenten $n_c^{20^0} = 1{,}44153$ und war völlig sauerstofffrei.

0,1647 g Sbst.: 0,5480 g CO_2; 0,1354 g H_2O.

C_5H_6	Ber.	C 90,83	H 9,17
	Gef.	C 90,74	H 9,20

Versuch I.

Frisch destilliertes Cyclopentadien wurde zur einen Hälfte in ein Kölbchen (A), zur anderen Hälfte in eine enge Röhre (B) eingefüllt. Beide Gefäße wurden zugeschmolzen, verdunkelt und das Kölbchen in einem geeigneten Schüttelapparat geschüttelt. Die Röhre (B) fand dicht dabei Aufstellung, so daß in beiden Gefäßen gleiche Temperatur herrschte. Nach 4 Stunden wurden die Brechungsexponenten bestimmt.

(A) $n_c^{20^0} = 1{,}44748$

(B) $n_c^{20^0} = 1{,}44788$.

(A) 0,2881 g Sbst.: 0,9297 g CO_2; 0,2250 g H_2O

(B) 0,3409 g Sbst.: 1,1160 g CO_2; 0,2728 g H_2O.

C_5H_6 Ber. C 90,83 H. 9,17.

(A) Gef. C 88,01 (B) 89,28

(A) Gef. H 8,74 (B) 8,95.

Das geschüttelte Cyclopentadien (A) hat demnach 3,25 % Sauerstoff aufgenommen, das nicht geschüttelte (B) nur 1,77 %. Dem für die Refraktion gefundenen Werte entspricht ein Gehalt von

9,8 % Dicyclopentadien. Der etwas niedrigere Wert des Exponenten von (A) muß auf den Einfluß des Oxydationsproduktes zurückgeführt werden.

Versuch II.

Zwei mit frisch destilliertem Cyclopentadien gefüllte Röhren wurden in einen mit Wasser von ca. 20° beschickten Thermostaten gestellt und unter Lichtabschluß durch die eine Röhre Sauerstoff (C), durch die andere Stickstoff (D) aus einer Kapillaren durchgeleitet. Nach 4½ Stunden war aus (C) 69,5 % der vorhandenen Menge Cyclopentadien abgedunstet, wie bei dem niedrigen Siedepunkt der Verbindung (41°) zu erwarten war. Nun wurde unter Kontrolle mit der Wage in (D) der Stickstoff so lange weiter durchgeleitet, bis ebenfalls ein Gewichtsverlust von 69,5 % erreicht war. Diese vergleichsfähigen Produkte gelangten zur Untersuchung. Es zeigte:

$$(C)\ n_c^{20^0} = 1{,}48234$$

$$(D)\ n_c^{20^0} = 1{,}48990.$$

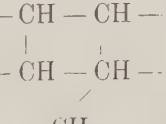
(C) 0,1821 g Sbst.: 0,4982 g CO_2; 0,1229 g H_2O
(D) 0,1348 g Sbst.: 0,4368 g CO_2; 0,1088 g H_2O.

C_5H_6:	Ber.	C 90,83	H 9,17
	(C) Gef.	C 74,61	H 7,55
	(D) Gef.	C 88,37	H 9,03.

Hiernach ist wiederum der negative Einfluß des Oxydationsproduktes auf den Brechungsexponenten bestätigt. Das Produkt (C) hat 17,84 % Sauerstoff aufgenommen, (D) nur 2,6 %.

Über die Natur des entstehenden Sauerstoffadditionsproduktes stellen C. Engler und W. Frankenstein[1]) einige Spekulationen an auf Grund eines Versuches, den ich hier mit anführen möchte:

2,033 g frisch destilliertes Cyclopentadien wurden in einem Glaskölbchen gut verteilt und der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt. Sie erwarteten die Bildung eines Diperoxyds $C_5H_6O_4$



[1]) loc. cit.

welches 1,97 g Sauerstoff verlangt hätte. Nach einer Woche waren aber nur 0,5945 g Sauerstoff absorbiert, d. h. nur ca. 30 % der zu erwartenden Menge. Sie versuchen, den Fehlbetrag dadurch zu erklären, daß teils die harzige Konsistenz des entstehenden Produkts, teils die leichte Bildung von Dicyclopentadien die Mehraufnahme verhindert habe. Ferner halten sie für möglich, daß der Kohlenwasserstoff trotz zweier Doppelbindungen nur ein Mol Sauerstoff addieren könnte.

Nach den Konstanten von Stobbe und Reuss muß das eine Woche alte Cyclopentadien der beiden Forscher ca. 90 % Dicyclopentadien enthalten haben. Berechnet man die gefundene Sauerstoffaufnahme auf ein Dicyclopentadiendiperoxyd, so findet man:

$C_{10}H_{12}O_4$: Ber. O 32,60
Gef. O 32,49.

Engler und Frankenstein hatten hiernach also ein Dicyclopentadiendiperoxyd in Händen, das noch 10 % monomeres Cyclopentadien enthielt.

Kehren wir nun zu meinen Versuchen zurück, so ergibt sich folgendes:

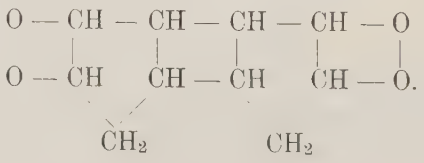
Das von mir erhaltene Produkt (A) enthält 9,8 % Dicyclopentadien und nimmt 3,25 % Sauerstoff auf. Berechnet man die Sauerstoffaufnahme auf das Dicyclopentadiendiperoxyd, so findet man:

$C_{10}H_{12}O_4$: Ber. O 32,60
Gef. O 33,16.

Produkt (C) besteht aus ca. 60 % Dicyclopentadien und addiert 17,84 % Sauerstoff. Auf Dicyclopentadiendiperoxyd berechnet, erhält man:

$C_{10}H_{12}O_4$: Ber. O 32,60
Gef. O 29,7.

Diese Zahlenwerte stehen, soweit man es in Anbetracht der Versuchsanordnung erwarten durfte, einigermaßen im Einklang mit dem theoretischen. Dem Dicyclopentadiendiperoxyd käme folgende Konstitutionsformel zu:



Das Endprodukt der spontanen Reaktion des Cyclopentadiens bei Gegenwart von Luft ist demnach nicht das Dimere, sondern das Dicyclopentadiendiperoxyd; der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$2\,C_5H_6 \longrightarrow C_{10}H_{12} \xrightarrow[2\,O_2]{} C_{10}H_{12}O_4.$$

Das monomere Cyclopentadien scheint sich gegen Sauerstoff ganz indifferent zu verhalten; nur das Dimere autoxydiert sich.

b) Lichtpolymerisation.

Nach den Ergebnissen der Untersuchung von Stobbe und Reuss[1]) scheint Licht einen nur geringen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zu haben. Der Einfluß des Lichts ist von den Forschern in der Weise untersucht worden, daß der monomere Kohlenwasserstoff in Glasgefäßen dem Lichte einer Bogenlampe oder der Sonne ausgesetzt wurde. Nach Verlauf einiger Tage zeigte das belichtete Präparat eine nur sehr geringe Erhöhung der Refraktion gegenüber einem im Dunkeln gehaltenen. Die Abweichungen waren so gering, daß sie von den Forschern als innerhalb der Versuchsfehler betrachtet wurden, und nur die Tatsache, daß bei allen Versuchen die geringe Refraktionserhöhung bei dem Lichtprozeß eintrat, ließ sie eine geringe Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit vermuten.

Es war daher angezeigt, diese Versuche zu wiederholen, und zwar, da Cyclopentadien erst im äußersten Ultraviolett absorbiert, unter Verwendung von Quarzgefäßen und unter starker ultravioletter Bestrahlung.

Versuchsreihe I.

Frisch destilliertes Cyclopentadien wurde in eine Quarzröhre gefüllt, die mit einem elektromagnetischen Rührer versehen war, und die hinter das Quarzfenster eines mit Wasser gefüllten Thermostaten gehängt wurde. Das Fenster befand sich in 14 cm Entfernung von einer Quarz-Quecksilberlampe der Firma C. W. Heraeus-Hanau, die eine mittlere räumliche Lichtstärke von 1000 H. K. lieferte. Im Thermostaten war noch eine zweite, vollständig verdunkelte mit Cyclopentadien beschickte Röhre.

---

[1]) loc. cit.

Nachfolgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte:

Mittlere Temperatur 22°

Dunkelpausen	Belichtungszeit	Belichtungsversuch $n^{20°}_{C}$	Belichtungsversuch $n^{20°}_{F}$	Belichtungsversuch $n_F - n_C$	Dunkelversuch $n^{20°}_{C}$	Dunkelversuch $n^{20°}_{C}$	Dunkelversuch $n_F - n_C$
	0 h	1,44153	1,45404	0,01251	1,44153	1,45404	0,01251
	2 h 45′	1,44546	1,45803	0,01257	1,44486	1,45745	0,01259
	5 h 55′	1,45039	1,46291	0,01252	1,45009	1,46261	0,01252
	7 h 40′	1,45369	1,46618	0,01249	1,45258	1,46508	0,01250
15 h	—	1,46848	—	—	1,46848	—	—
	13 h 40′	1,47272	1,48489	0,01217	1,47184	1,48401	0,01217
16 h	—	1,48079	1,49276	0,01197	1,48011	1,49208	0,01197

Analysen:

(A): Belichtetes Produkt, 45 Stunden nach der Destillation.
0,1670 g Sbst.: 0,5387 g CO_2; 0,1397 g H_2O.
0,2746 g Sbst.: 0,8820 g CO_2; 0,2209 g H_2O.

$(B)_1$: Unbelichtetes Produkt, 45 Stunden nach der Destillation.
0,2248 g Sbst.: 0,7438 g CO_2; 0,1943 g H_2O.

$(B)_2$: 6 Tage nach der Destillation.
0,1268 g Sbst.: 0,4127 g CO_2; 0,1037 g H_2O.

C_5H_6: Ber. C 90,83 H 9,17
(A): Gef. C 87,98 87,60; H 9,36 9,00
$(B)_1$: Gef. C 90,24 H 9,67
$(B)_2$: Gef. C 88,76 H 9,15.

Die Beschleunigung der Polymerisation ist demnach im Lichte nur sehr klein, jedoch außerhalb der Versuchsfehler. Da die Vorbereitungen zur Ablesung der Werte immerhin etwa 25 Minuten in Anspruch nahmen, wurde einmal das verdunkelte, das andere Mal das belichtete Präparat zuerst zur Ablesung gebracht, um die durch Zeit- und Temperaturdifferenzen bedingten Fehler (im Refraktometer 20,0°, im Thermostaten 24,0°) auszuschalten. Der Einfluß der aus den Analysen sich ergebenden Sauerstoffaddition auf den Brechungsexponenten ist, wie vorher gezeigt wurde, sehr gering und negativ.

Versuchsreihe II.

Auf Grund der Analysen könnte man glauben, daß die Oxydationsreaktion durch das Licht beschleunigt worden wäre.

Daß dies jedoch nicht der Fall, und daß die Mehraufnahme von Sauerstoff im Licht nur auf die Rührung zurückzuführen ist, zeigt der zweite Versuch, bei dem der elektromagnetische Rührer fortfiel, so daß in beiden Gefäßen die gleichen Bedingungen in bezug auf den Einfluß der anstehenden Atmosphäre herrschten.

Mittlere Temperatur 20,0°

Dunkelpausen	Belichtungszeit	Belichtungsversuch			Dunkelversuch		
		$n_C^{20°}$	$n_F^{20°}$	$n_F - n_C$	$n_C^{20°}$	$n_F^{20°}$	$n_F - n_C$
	0	1,44153	1,45404	0,01251	1,44153	1,45404	0,01251
	2 h	1,44385	1,45655	0,01270	1,44325	1,45593	0,01268
	5 h 20′	1,44828	1,46102	0,01274	1,44788	1,46062	0,01274
	8 h 20′	1,45198	1,46449	0,01251	1,45100	1,46350	0,01250
15 h 30′	—	1,46395	1,47622	0,01227	1,46256	1,47498	0,01242

Analysen, 24 Stunden nach der Destillation:

(A) Belichtetes Produkt. 0,1731 g Sbst.: 0.5676 g CO_2; 0,1398 g H_2O

(B) UnbelichtetesProdukt. 0,2697 g Sbst.: 0,8885 g CO_2; 0,2196 g H_2O.

C_5H_6: Ber. C 90,83 H 9,17

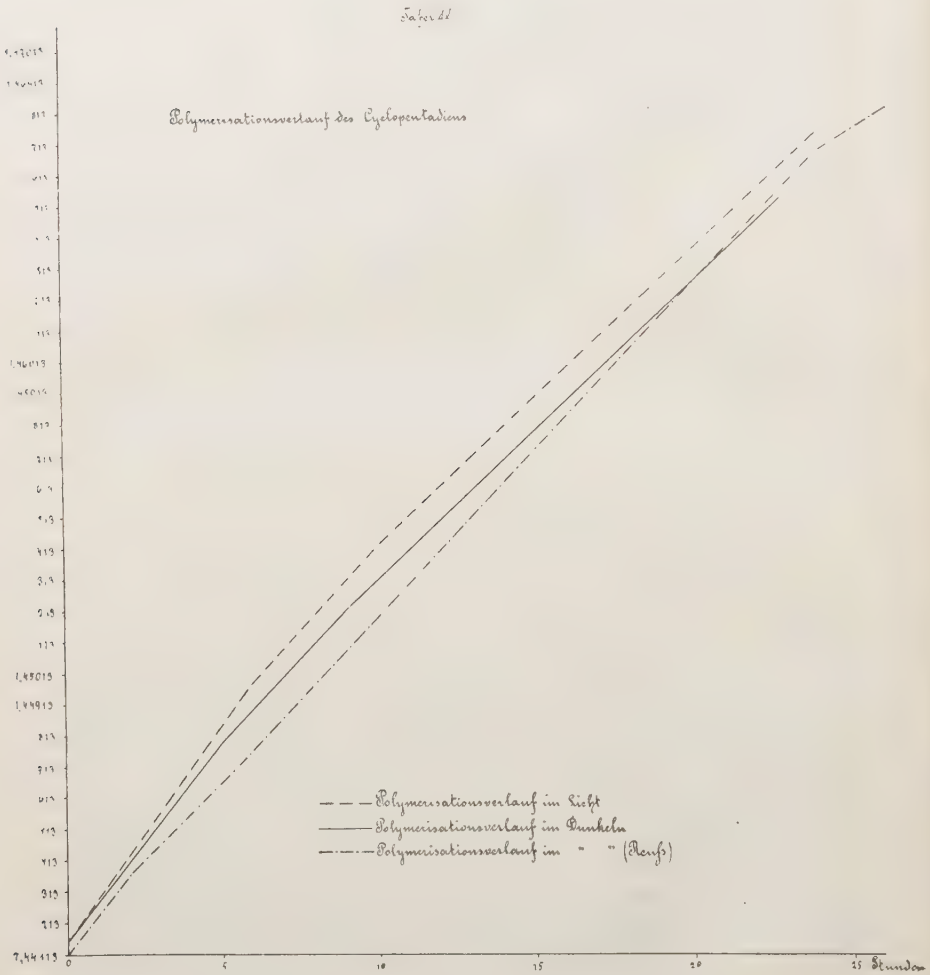
(A) Gef. C 89,43 H 9,04

(B) Gef. C 89,85 H 9,11.

Die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit im Licht ist bestätigt. Eine Beschleunigung der Oxydation durch das Licht liegt nicht oder nur sehr wenig vor. In dem Maße, wie die Refraktion steigt, nimmt die Dispersion ab, obgleich in den ersten Belichtungsstunden in beiden Versuchen geringe Unregelmäßigkeiten sich gezeigt haben. Schon K. v. Auwers[1]) hat auf die Schwankung der Dispersionswerte aufmerksam gemacht und sie mit dem Reinheitsgrad verschiedener Cyclopentadienpräparate in Beziehung gebracht. Wenn nun dieser Forscher den Reinheitsgrad auf die verschieden durchgeführte Destillation und demnach auf den wechselnden Gehalt an Polymerem zurückführt, so ist durch die vorliegende Untersuchung dargetan, daß außer diesen mitgeteilten Umständen auch die Anwesenheit des Dicyclopentadiendiperoxyds Abweichungen bewirken kann. Umstehende Kurve (Tafel XV) ist aus den Mittelwerten der beiden

[1]) Berl. Ber. **45**, 3079 (1912).

Versuche konstruiert worden. Sie gibt ein deutliches Bild von der geringen Größe der Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit im Licht. Der Verlauf der Polymerisation im Dunkeln steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Stobbe und Reuss.



Zusammenfassung.

1. Bei Gegenwart von Sauerstoff oxydiert sich Cyclopentadien nicht, wohl aber Dicyclopentadien, das ein Dicyclopentadiendiperoxyd bildet. Während der Polymerisation des Cyclopentadiens

ist die Menge des sich bildenden Oxydationsproduktes nur abhängig von der Menge des entstandenen Dimeren.

Das Dicyclopentadiendiperoxyd beeinflußt den Brechungsexponenten des Gemenges von monomerem und dimerem Cyclopentadien nur wenig, auf jeden Fall aber negativ.

2. Die Polymerisationsreaktion wird durch Licht beschleunigt, wenn auch nur in geringem Maße. Cyclopentadien macht also nur hinsichtlich der Größe des photochemischen Effekts eine Ausnahme von der allgemeinen Erscheinung der Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit im Licht.

B. Experimenteller Teil.

I. Polymerisationsprodukte des Styrols.

Darstellung von Styroldijodid.

$C_6H_5 \cdot CHJ — CH_2J$.

5 g Styrol wurden mit 50 g einer konzentrierten Jod-Jodkaliumlösung in einer Kältemischung 10 Minuten geschüttelt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, mit Thiosulfat das Jod entfernt und dann abgesaugt. Der Rückstand war nach dem Waschen mit eiskaltem Alkohol und Nachspülen mit gekühltem Äther ein hellgelbliches Pulver, das durch scharfes Absaugen getrocknet und sofort zur Jodbestimmung gebracht wurde. Während der Vorbereitungen zur Analyse mußte für gute Eiskühlung der Verbindung gesorgt werden.

0,1642 g Sbst.: 0,2061 g AgJ.
0,1378 g Sbst.: 0,1704 g AgJ.

$C_8H_8J_2$	Ber. J 70,91	
	Gef. J 67,85	66,84.

Bei den zu niedrig gefundenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Verbindung sich spontan zersetzt. Wegen dieser Zersetzlichkeit sind auch Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausführbar.

Das Styroldijodid ist ein schwach gelbliches Pulver, leicht löslich in Alkohol und Äther. Es färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten schwarz durch Abscheidung von Jod; nach 15 Minuten entsteht eine klebrige fadenziehende Masse. Die anfangs farblose ätherische Lösung zersetzt sich ebenfalls sehr schnell.

Das gesättigte Distyrol und das Tetrastyrol.

Zu 25 g Styrol wurde Jod in kleinen Portionen gegeben: als 8 g eingetragen waren, fand eine stürmische Reaktion unter

starker Wärmeentwicklung statt. Man erhält eine schwarze, klebrige, fadenziehende Masse, die in Äther leicht löslich ist und daher frei von Metastyrol ist. Zur Entfernung von freiem Jod wurde die ätherische Lösung einige Tage im Schüttelapparat mit Natriumthiosulfatlösung und mit Natronlauge, und dann, da Jod noch nachgewiesen werden konnte, mit Quecksilber und Silber geschüttelt. Man erhält eine rotbraune, grün fluoreszierende Lösung, die beim Eindampfen ein weinrotes, klebriges Produkt hinterläßt, in dem eine geringe Menge Jod chemisch gebunden sein muß. (Beilsteinsche Jodprobe.) Beim Erhitzen wird die Masse bis 100° dünnflüssig; bei 200—250° entwickeln sich Joddämpfe; bei 300° tritt noch kein Sieden ein, so daß freies Styrol demnach nicht vorhanden ist. Die Masse wurde in einem Kölbchen (nach Stobbe und Reuss[1]) fraktioniert destilliert.

Fraktion	Druck	Temperatur		Die Destillate
		in der erhitzten Substanz	des Dampfes	
	mm	°C	°C	
I	12	200—250	130—150	Destillat ist eine in der Hitze farblose, beim Abkühlen rotbraune Flüssigkeit. Jodhaltig. Kleinster Anteil.
II	12	280—330	200—220	Destillat erstarrt im Rohr zu einer rotgelben Masse. Jodfrei. Hauptanteil.

Im Kolben hinterbleiben geringe schwarze Rückstände.

Fraktion I. Diese Fraktion wird beim Erhitzen farblos, beim Abkühlen wieder rotbraun. (Abspaltung und nachherige Addition von Jod.) Das Jod ließ sich völlig entfernen durch einstündiges Erhitzen des Produktes im offenen Schälchen in einem Metallbad auf 150—170°. Das rückständige schwach gelbliche Öl ist das dimere Styrol. Sdp.$_{12}$ 140—150°.

0,1825 g Sbst.: 0,6154 g CO_2, 0,1318 g H_2O.

C_8H_8 Ber. C 92,24 H 7,76

Gef. C 91,98 H 8,08.

[1]) Ann. chem. **391**, 154 (1912).

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Benzol, mol. Erniedrigung 5,0.

Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	Mol. Gew.	M. G. ber.
13,42	0,2303	0,399°	215	$(C_8H_8)_2$ 208
13,42	0,3917	0,680°	214	

Das dimere Styrol verflüchtigt sich bei 300—305° unter Zersetzung. (Braunfärbung.) Ob diese Zersetzung durch Depolymerisation bedingt ist, ließ sich nicht entscheiden. Die Verbindung ist mit Wasserdampf schwer flüchtig, addiert kein Brom und entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung nicht. Eine Eisessig-Permanganatlösung wird langsam entfärbt. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäuregemisch entsteht kein Benzaldehyd. (Unterschiede von ungesättigtem Distyrol [β-δ-Diphenyl-γ-δ-buten] Sdp. 310—312°.)

Fraktion II. Die im Rohr des Fraktionskölbchens erstarrte Masse wurde mit Äther extrahiert, der Extrakt eingedampft und der Rückstand 12 Stunden auf dem Wasserbade getrocknet.

0,2078 g Sbst.: 0,6954 g CO_2, 0,1391 g H_2O.
0,1782 g Sbst.: 0,5981 g CO_2, 0,1187 g H_2O.
C_8H_8 Ber. C 92,24 H 7,76
Gef. C 91,27 91,54 H 7,49 7,45.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Bezol, mol. Erniedrigung 5,0.

Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	Mol. Gew.	M. G. ber.
19,77	0,5544	0,330°	425	
19,85	0,7223	0,432°	421	$(C_8H_8)_4$ 416
19,85	1,0070	0,612°	414	

Das tetramere Styrol ist eine hellbräunliche harte, jedoch klebrige Masse, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Es ist aus diesen Lösungen kristallinisch nicht zu erhalten und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Beim Erhitzen wird es unter 100°

dünnflüssig. Sdp.$_{12}$ 210—220°. Das Destillat wird infolge geringer Zersetzung (vielleicht durch Depolymerisation) nicht farblos. Gegen Brom und Permanganat in sodaalkalischer Lösung ist es durchaus beständig. Eisessig-Permanganatlösung wird langsam entfärbt. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure entsteht wenig Benzoesäure, die aus dem in Soda gegossenen Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern direkt mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Im Kolben hinterbleibt eine zähe, punschessenzartig riechende Masse, aus der einheitliche Produkte nicht isoliert werden konnten.

Autoxydation des Styrols.

Die Autoxydation des Styrols verläuft bei Zimmertemperatur so langsam, daß selbst in einem fünf Wochen alten Styrol der gebildete Formaldehyd direkt nicht nachgewiesen werden konnte. Fängt man aber beim Destillieren eines solchen Präparates die zuerst übergehenden Tropfen auf, so geben diese mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und ferner auch die Lebbinsche Formaldehydreaktion. Diese Reaktion habe ich hier, wie auch in allen späteren Fällen, wie folgt, ausgeführt:

ca. 1 g der zu prüfenden Verbindung wurde mit 2 ccm Wasser geschüttelt, $^1/_2$ ccm 20%ige Resorzinlösung und 2 ccm 50%ige Natronlauge zugegeben und das Gemisch im Reagensrohr $^1/_2$ Minute im Kochen erhalten. Bei Anwesenheit von Formaldehyd tritt selbst in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-6}$% deutliche Rotfärbung ein.

Das ungesättigte, flüssige Distyrol Sdp. 310—312° enthielt nach jahrelangem Stehen Benzaldehyd, der durch Geruch, Silberspiegel und Bisulfitverbindung nachgewiesen wurde.

II. Polymerisationsprodukte des α-Methylstyrols.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2.$$

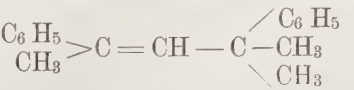
Spontane Polymerisation.

Ein mir zur Verfügung gestelltes α-Methylstyrolpräparat, das fast ein Jahr im Licht gestanden hatte, wurde mit Wasserdampf destilliert. Unverändertes α-Methylstyrol ging über; im

Kolben hinterblieb ein geringer Anteil (2 % der Gesamtmenge) einer weißen, zähen Masse, die in Äther und Benzol leicht löslich war, doch nicht kristallinisch gewonnen werden konnte. Beim Erhitzen wurde die geruchlose Verbindung dünnflüssig; sie zeigte dann den Geruch des α-Methylstyrols, das wahrscheinlich durch Depolymerisation eines spontan entstandenen Polymeren gebildet worden ist. Die Menge war zu gering zu weiteren Versuchen.

Das flüssige Dimere Sdp.$_{16}$ 175°

β-δ-Diphenyl-δ-methyl-β-γ-Penten



Als Ausgangsmaterial diente das Dimethylphenylcarbinol, das nach Klages[1]) aus Magnesiumjodmethyl und Acetophenon oder nach Tiffeneau[2]) aus Magnesiumjodmethyl und Benzoesäureester gewonnen wird. Die zweite Methode ist vorzuziehen, da man hiernach das Carbinol frei von Acetophenon erhält. Beim Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure auf 120° verwandelt sich das Carbinol in das dimere α-Methylstyrol. Sdp.$_{16}$ 175°. Es hatte nach wiederholtem Destillieren den Wert $n_C^{20°} = 1{,}56931$.

Dieselbe Verbindung wurde auch nach Tiffeneaus[2]) Angaben hergestellt durch Erhitzen des Additionsproduktes aus Acetophenon und Magnesiumjodmethyl mit $^1/_2$ Mol Überschuß des letzteren bei Wasserbadtemperatur.

Das feste Dimere Smp. 52°

entsteht als Nebenprodukt bei dem zuletzt erwähnten Verfahren, ferner nach Grignard[3]) durch Einwirkung von Salzsäure auf α-Methylstyrol und schließlich nach Tiffeneau[4]) durch Eintröpfeln von α-Methylstyrol in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure. Ich habe diese Versuche wiederholt und nach dem Grignardschen Verfahren ein öliges Produkt erhalten, das sehr schwierig zur Kristallisation zu bringen war. Nach wochen-

[1]) Berl. Ber. **35**, 2637 (1902).
[2]) Ann. chim. phys. [8.] **10**, 145 (1907).
[3]) Ann. de l'Université de Lyon nouvelle série 1901, pag. 102.
[4]) loc. cit. p. 158.

langem Stehen schieden sich einige Kristalle ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, den Smp. 52° zeigten. Sie waren das feste Dimere 52°, wie sich aus einem Vergleich mit einem von Herrn Prof. M. Tiffeneau in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Präparate ergab. Nach dem Tiffeneauschen Verfahren habe ich kein Dimeres Smp. 52° beobachtet, sondern die nachstehend beschriebenen höhermolekularen Stoffe.

Hochmolekulare Polymere des α-Methylstyrols.

20 g α-Methylstyrol werden unter Verwendung eines Zentrifugalrührers innerhalb einer Stunde in 50 g konzentrierte Schwefelsäure eingetropft, die durch Eiskochsalzmischung stark gekühlt war. Jeder Tropfen färbt sich gelblich; schließlich ist der ganze Inhalt in eine gelbe, klebrige Masse verwandelt, die zur Entfernung der Säure auf Eis gebracht wird. Man nimmt mit Äther auf, trocknet die Lösung, versetzt langsam mit Alkohol bis zu einer eben beginnenden Trübung, die durch etwas Äther zum Verschwinden gebracht wird. Beim fraktionierten Eindunsten der Lösung im Vakuum erhält man mehrere weiße Produkte, die im Aussehen gleich, aber durch ihre Schmelzpunkte verschieden sind. Die zuerst abgeschiedenen schwerer löslichen Bestandteile schmelzen von 160—180°, die leichter löslichen bei 130—150°; der niedrigste beobachtete Schmelzpunkt war 107°.

0,1753 g Sbst. (Smp. 160—170°) : 0,5848 g CO_2, 0,1291 g H_2O
0,1932 g Sbst. (Smp. 110—112°) : 0,6467 g CO_2, 0,1448 g H_2O

C_9H_{10}	Ber.	C 91,45		H 8,55
	Gef.	C 90,98	91,29	H 8,24 8,39.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Benzol, mol. Erniedrigung 5,0.

Smp. der Substanz	Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	Mol.-Gew.	M.-G. ber.
160—170°	15,52	0,2063	0,061°	1089	$(C_9H_{10})_9$ 1062
	15,36	0,2568	0,080°	1045	
110—112°	16,38	0,3519	0,127°	846	$(C_9H_{10})_7$ 826
	16,13	0,3603	0,131°	853	

Diese hochmolekularen Polymeren sind weiße amorphe Pulver, leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sodaalkalische Permanganatlösung wird nicht entfärbt; Brom wirkt, wie folgender Versuch zeigt, in geringer Menge substituierend. Zu 0,1032 g der Verbindung Smp. 160—170°, gelöst in Schwefelkohlenstoff, wurde eine Lösung von 0,6410 g Brom in 52,30 g Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugegeben. Bis 0,2 ccm der Bromlösung wurden entfärbt unter Entwicklung saurer Dämpfe. Bei Zugabe weiterer 0,2 ccm blieb die Bromfärbung stundenlang bestehen. Die Verbindungen sind daher als gesättigt zu betrachten.

Variiert man die hier gegebene Vorschrift zur Darstellung der Polymeren etwa durch schnelleres Zugeben des α-Methylstyrols oder durch weniger starke Rührung des Reaktionsgemisches, so erhält man nicht die beschriebenen Verbindungen, sondern gelbliche, zähe, ölige Massen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, aber auch das Dimere (Smp. 52°) nicht enthalten.

III. Polymerisation des α-Phenylstyrols.

$(C_6H_5)_2 = C = CH_2$.

Darstellung des α-Phenylstyrols.

Hildebrand[1]) stellte das α-Phenylstyrol her aus $2^1/_2$ Mol Phenylmagnesiumbromid und 1 Mol Acetophenon durch nachheriges Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Eisessig-Ätherlösung des Reaktionsproduktes. Er wies darauf hin, daß man hierbei ein unreines Produkt gewinnt, und daß man vorteilhafter erst das Diphenylmethylcarbinol isoliere. Ich habe daher das letztere, bei 81° schmelzende Carbinol rein dargestellt und aus seiner Eisessig-Ätherlösung mit Chlorwasserstoffgas das α-Phenylstyrol erhalten. Der nach mehrmaligem Destillieren bei 11 mm Druck zwischen 140—142° übergehende Teil zeigte den konstanten Wert von $n_C^{20°} = 1{,}60488$. Der frisch destillierte Kohlenwasserstoff gibt nicht die Lebbinsche Formaldehydreaktion.

---

[1]) Inaug.-Diss. Straßburg 1909.

Belichtungen des α-Phenylstyrols

mit Sonnenlicht.

Je 2 g α-Phenylstyrol wurden in Uviolröhren eingeschmolzen und zwei Monate der Sonne ausgesetzt. Die Flüssigkeit hatte eine schwach gelbliche Färbung angenommen, der angenehme Geruch des reinen Kohlenwasserstoffs war stechend geworden. Das belichtete Produkt enthielt Formaldehyd (nachweisbar durch die Lebbinsche Reaktion), ferner Benzophenon, das in Form seines Semicarbazons (Smp. 164°) isoliert wurde. Trotz dieser Beimengungen hatte der belichtete Kohlenwasserstoff denselben Brechungsexponenten wie zu Anfang. Dies wird dadurch verständlich, daß eine Lösung von Benzophenon (3%) in α-Phenylstyrol denselben Exponenten hat wie der reine Kohlenwasserstoff.

Mit Quarzquecksilberlicht.

Weitere Versuche wurden durch Belichtung mit einer Quarzquecksilberlampe der Firma Heraeus-Hanau ausgeführt, die bei 85 Volt und 5 Ampère eine mittlere räumliche Lichtstärke von 1000 H. K. lieferte. Die Belichtung erfolgte in einem Quarzrohr in 15 cm Entfernung von der Lampe. Folgende Tabelle zeigt die beobachteten Werte der Brechungsexponenten:

Belichtung an der Quarzlampe. $t = 30^0$.

Dunkelpausen in Stunden	Belichtungszeit in Stunden	Belichtungszeit im Ganzen	$n_C^{20,0^0}$
—	—	—	1,60488
—	2	2	1,60506
—	4	6	1,60506
15	—	—	1,60488
—	4	10	1,60524
44	—	—	1,60506
—	9	19	1,60506
14	—	—	1,60506
—	10	29	1,60524
15	—	—	1,60524
—	7	36	1,60524
—	53	89	1,60524

Die Werte sind nach 89 Belichtungsstunden nur sehr wenig verändert.

1,800 g des belichteten Öles wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, 0,5 g Semicarbazonchlorhydrat und 1,0 g Natriumacetat in 18 ccm Wasser gelöst zugegeben und das entstehende Benzophenonsemicarbazon nach dreimonatigem Stehen abfiltriert und gewogen. Ich erhielt 0,141 g Benzophenonsemicarbazon (Smp. 164°), entsprechend 5,96 % der angewandten Menge des belichteten α-Phenylstyrols. Das belichtete Öl gab die Lebbinsche Formaldehydreaktion; beim Aufkochen mit Alkohol schieden sich weiße Flöckchen ab, die unregelmäßig bei 144° oder 134°, im zugeschmolzenen Rohr bei 124—125° schmolzen und bei etwas gesteigerter Temperatur verpufften. Sie waren geruchlos, in Wasser, Natronlauge, Natriumbisulfitlösung, Alkohol, Äther etc. unlöslich und gaben nicht die Lebbinsche Reaktion von Formaldehyd. Im Rohr mit Wasser 2 Stunden auf 150° erhitzt, löst sich die Verbindung auf und man erhält eine Formaldehydlösung. Alle diese Reaktionen sprechen dafür, daß hier ein Polyoxymethylen vorliegt, das nicht identisch ist mit den bisher bekannten Formen und das am meisten dem δ-Polyoxymethylen (Smp. 165—172°)[1]) ähnelt.

Das belichtete α-Phenylstyrol ist mit Wasserdampf restlos flüchtig. Von einer Polymerisation ist nichts zu merken. α-Phenylstyrol läßt sich durch Erhitzen auch nicht zur Polymerisation bringen. Einige Proben, in Glasröhren eingeschmolzen und bis zu 70 Stunden auf 100° erwärmt, zeigten unveränderte Brechungsexponenten. Die Proben waren schwach gelblich geworden und gaben die Formaldehydreaktionen.

Polymerisation des Formaldehyds.

Vier Glasfläschchen, zwei aus Uviolglas, zwei aus gewöhnlichem Glase, wurden mit je 3 g frisch destilliertem α-Phenylstyrol beschickt, das mit Resorzin keine Farbreaktion gab. Die Fläschchen trugen doppelt durchbohrte Stopfen, durch die erstens gleichweite am Boden mündende Kapillarrohre geführt waren, ferner kurze Röhrchen, die, mit einer Saugflasche in Verbindung stehend, das Ansaugen von Luft gestatteten. Der Luftstrom konnte mit 4 Quetschhähnen so reguliert werden, daß durch

---

[1]) Meyer-Jacobson I. S. 692.

jede Kapillare eine gleiche Anzahl Luftblasen trat und also jeden der vier α-Phenylstyrolanteile eine ungefähr gleiche Menge Luft passierte. Der Versuch gelangte an einem sonnigen Tage zur Ausführung; die beiden Uviolfläschchen wurden 8 Stunden lang bestrahlt, die anderen beiden Fläschchen in schwarze Tücher gehüllt. Je 1 ccm α-Phenylstyrol wurde den Fläschchen entnommen und in der üblichen Weise auf Formaldehyd geprüft, wobei ich den Gehalt an Formaldehyd durch Vergleich mit bekannten Formaldehydlösungen kolorimetrisch bestimmte, die gleichzeitig mit den Proben $^1/_2$ Minute im Sieden gehalten wurden. Die den verdunkelten Fläschchen entnommenen α-Phenylstyrolproben zeigten eine Rotfärbung entsprechend einer $5.\ 10^{-5}$ bis $1.\ 10^{-6}$ % Formaldehydlösung. Das belichtete α-Phenylstyrol gab keine Reaktion, beim Aufkochen mit Alkohol entstand jedoch eine geringe Fällung von Polyoxymethylen. Eine Wiederholung des Versuchs vor zwei Bogenlampen ergab dasselbe Resultat. Hieraus folgt, daß der entstehende Formaldehyd im Lichte sofort zu Polyoxymethylen polymerisiert wird, wogegen im Dunkeln die Polymerisation außerordentlich viel langsamer verläuft.

Um zu ermitteln, ob die Bildung des Polyoxymethylens nur beruhe auf freiwilliger Polymerisation des nascierenden Formaldehyds, oder ob der gebildete Formaldehyd erst durch die Lichtstrahlen polymerisiert werde, habe ich folgende Versuche ausgeführt:

Lösungen, hergestellt durch Einleiten von Formaldehyd (aus 40prozentiger Formaldehydlösung abdestilliert) in Ligroin, Benzol, Hexan und Alkohol, wurden zum Teil in Uviolröhren, zum Teil in gewöhnliche Glasröhren eingeschmolzen. Die Uviolröhren wurden dem Lichte ausgesetzt, die anderen verdunkelt aufbewahrt.

Die anfangs klare Ligroinlösung hatte im Licht und im Dunkeln schon nach wenigen Stunden weiße Flocken von Polyoxymethylen abgeschieden.

Die benzolische Lösung zeigte nach 8 Tagen im Lichte minimale Abscheidungen, nach 4 Wochen war ein dicker Niederschlag von Polyoxymethylen am Boden und an den Wandungen zu beobachten, während nach dieser Zeit die verdunkelte Lösung nur ganz geringe Spuren abgesetzt hatte.

Die Hexanlösung und die alkoholische Lösung (in der Methylal entstanden war) blieben während 4 Wochen völlig klar und

hinterließen beim Abdunsten im Vakuum keinen Rückstand. Die durch Filtrieren geklärten Lösungen von Ligroin und Benzol hinterließen Rückstände von Polyoxymethylen. Dies Polyoxymethylen ist unlöslich in Wasser, Natronlauge und Natriumbisulfitlösung, sehr schwer in organischen Lösungsmitteln. Es schmilzt zwischen 90 und 95° und verpufft nicht. Bei höherem Erhitzen spaltet es den monomeren Formaldehyd ab, der durch seinen Geruch kenntlich ist.

Dieses Polyoxymethylen scheint mit den bekannten ebenfalls nicht identisch zu sein.

Belichtung von Lösungen des α-Phenylstyrols.

Je 1 g α-Phenylstyrol wurde in 25 g Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Pyridin gelöst, in Uviolröhren eingeschmolzen und zwei Monate der Sommersonne ausgesetzt. Die Lösungen waren schwach gelblich geworden, am stärksten die Chloroformlösung. Nach Entfernung der Lösungsmittel hinterblieben viskose Rückstände, die beim Aufkochen mit Alkohol kleine Flocken von Polyoxymethylen abschieden. Sie enthielten ferner Ameisensäure, die mit Wasserdampf abgeblasen und in Form ihres charakteristischen Quecksilbersalzes nachgewiesen wurde. Polymerisation trat nicht ein. Durch Belichten von α-Phenylstyrol in Alkohol lassen sich am bequemsten größere Mengen des Polyoxymethylens darstellen, indem man die Lösung offen an der Luft stehen läßt und von Zeit zu Zeit von dem abgeschiedenen Polyoxymethylen abfiltriert.

Polymerisation des α-Phenylstyrols bei Zusatz von Jod.

Das dimere α-Phenylstyrol wurde nach den Angaben Hildebrands[1]) durch 6stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad von α-Phenylstyrol mit $2^1/_2$ % Jod erhalten. Die schön kristallisierende Verbindung schmolz bei 112°.

[1]) Inaug.-Diss. Straßburg 1909.

Das Dimere ist im Monomeren leicht löslich; die Brechungsexponenten von Lösungen verschiedenen Gehalts zeigen große Unterschiede, wie folgende Tabelle angibt:

Gehalt an Dimerem %	$n_C^{20°}$
0	1,60488
1	1,60560
2	1,60578
4	1,60633
6	1,60686

Lösungen, aus denen das Dimere auskristallisiert war, hatten den Brechungsexponenten $n_C^{20°} = 1{,}61686$, entsprechend einem Gehalt von circa 40 % Dimeren. Bei höher prozentischen Lösungen traten häufig Übersättigungserscheinungen ein.

Hiernach mußte sich der Verlauf der Polymerisation durch Bestimmung der Refraktion verfolgen lassen, sofern es gelang, das Jod mit ausreichender Sorgfalt aus dem α-Phenylstyrol zu entfernen. Um dies zu prüfen, habe ich folgende Orientierungsversuche angestellt:

Proben von α-Phenylstyrol wurden mit einer ätherischen Lösung von Jod versetzt, dreimal mit je 5 ccm 10 %iger Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, dreimal mit Wasser gewaschen, 12 Stunden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther 12 Stunden in einem guten Vakuum abgedunstet. Nach dieser Zeit blieb der Brechungsexponent konstant:

2 g α-Phenylstyrol mit circa 2 % Jod (in Äther gelöst) versetzt und wie beschrieben behandelt gaben nach:

1. 5 Stunden Vakuum $n_C^{20°} = 1{,}60461$
   12 „ „ „ $= 1{,}60479$
2. 12 „ „ „ $= 1{,}60488$
3. 12 „ „ „ $= 1{,}60479$

Da es sich bei den Versuchen nur um die Bestimmung des annähernden Verlaufs der Reaktion handelte, konnten die durch diese Methode entstehenden Fehler vernachlässigt werden, um so mehr, als das Dimere den Brechungsexponenten erhöht, wogegen die beobachteten Erniedrigungen durch sehr festgehaltene Reste Äther bedingt zu sein scheinen.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde das Jod stets in der oben beschriebenen Weise entfernt, ehe die Lösungen zur Bestimmung des Brechungsexponenten in das Refraktometer gelangten.

Einfluß der Menge des zugesetzten Jods auf die Geschwindigkeit der Polymerisation.

Erste Versuchsreihe.

Absolute Dunkelheit. t = ca. 20°.

Jodgehalt %	Zeit	$n_C^{20°}$	Gehalt an Dimerem %
1/2	14 Tage	1,60488	0
1	15 Stunden	1,60533	0,5
	39 „	1,60569	1,5
	87 „	1,60596	2,5
1 1/2 a	14 Stunden		2,1
	38 „		5,0
1 1/2 b	17 Stunden	1,60606	2,6
	37 „	1,60682	5,3
	85 „	1,60740	8,0
2 1/2	1 Stunde	1,61196	21,5
	2 Stunden	Kristalle	über 40
	3 „	größtenteils erstarrt	ca. 100

Zweite Versuchsreihe.

Dunkelheit. t = 100°.

Jodgehalt %	Zeit	$n_C^{20°}$	Gehalt an Dimerem %
Spuren	6 Stunden	1,60488 [1])	0
1/2	6 Stunden	1,60615	3,3
	24 „	1,61178	20
1 1/2	6 Stunden	1,61223	23
2 1/2	1 Stunde	1,61712	übersättigt, über 40

[1]) Schwankt in engen Grenzen um diesen Wert. Lösung gelb. Jod addiert oder substituiert.

Dritte Versuchsreihe.

Sonnenbestrahlung. t = ca. 23°.

Jodgehalt %	Zeit	$n^{20°}_{C}$	Gehalt an Dimerem %
Spuren	3 Tage	1,60542	½ [1]
	14 „	1,60533	½ [1]
½ a)	12 Stunden	1,60665	5,1
b)	12 „	1,60677	5,8
1	2 Stunden	einige Kristalle	über 40
1½	2 Stunden	Kristalle	
2½	½ Stunde	1,61872	übersättigt, über 40
	1 „	Kristalle	
	2 Stunden	fester Kristallkuchen	100

Polymerisationsverlauf in den einzelnen Spektralbezirken.

In einer Camera obscura, die in vier getrennten Fächern vier Strahlenfilter trug, wurden vier gleiche Lösungen von Jod in α-Phenylstyrol in flachen Küvetten (zum Teil aus Uviolglas) direkt hinter den Filtern bestrahlt und eine fünfte Lösung gleichen Gehalts im Dunkeln aufbewahrt. Als Lichtquelle dienten zwei Differentialbogenlampen, die mit einer Klemmenspaltung von 48 Volt 18 Ampère bei einer Kohlenstärke von $^{20}/_{15}$ mm brannten. Die Strahlenfilter befanden sich in einer Entfernung von ca. 1 m vor den Lampen. Die Temperatur konnte nicht unter 30° gehalten werden. Die Lichtdurchlässigkeit der Strahlenfilter war folgende:

Rotfilter : äußerstes Rot — λ 575 $\mu\mu$
Grünfilter : λ 606 — λ 439 $\mu\mu$
Blaufilter : λ 490 — λ 271 $\mu\mu$
Uviolkronglas : äußerstes Rot — λ 271 $\mu\mu$.

[1]) Schwankt in engen Grenzen um diesen Wert. Lösung gelb. Jod addiert oder substituiert.

Lösung I: 0,3614 g Stilben in 8,7530 g Benzol;
Lösung II: 0,1807 g Bisstilben in 8,7530 g Benzol.

Zeit	Lösung I n_C^{20}	Lösung II n_C^{20}
0 Stunden	1,50254	1,49893
7 Stunden	1,50401[1])	1,49856
3 Tage	1,50455[1])	1,49887

Ein Zerfall des Dimeren war demnach nicht eingetreten, die Reaktion

$$2\,C_{14}H_{12} \underset{\text{Licht}}{\rightleftharpoons} (C_{14}H_{12})_2$$

verläuft nur in der Richtung des oberen Pfeils.

Je 2 g Stilben und 0,1 g Jod (5 %) wurden in 20 g Benzol und 20 g Alkohol gelöst, in Uviolröhren eingeschmolzen und zwei Monate belichtet. Nach dieser Zeit wurde die Lösung durch Schütteln mit Thiosulfat von Jod befreit und eingeengt. Es schied sich unverändertes Stilben aus; eine Polymerisation hatte nicht stattgefunden.

V. Photochemie der Stilbenderivate.

Die Belichtungen der festen Verbindungen führte ich stets so aus, daß die feinst zerriebenen Kristalle zwischen Uviolkronglasplättchen gepreßt und an sonnigen Tagen dem Licht ausgesetzt wurden. Die eine Hälfte dieser Plättchen war mit mehreren Lagen Stanniol umwickelt, so daß durch Verschieben der Stanniolschicht eine Farbänderung sofort wahrgenommen werden konnte. Auf Phototropie prüfte ich durch Anwendung einer Strahlenfilterkombination.[2])

Die Lösungen wurden zur Belichtung in Uviolkronglas eingeschmolzen und an einem nach Süden gelegenen Platze dem Lichte ausgesetzt.

o_2-Dinitrostilben.

$$O_2\overset{(2)}{N}\cdot C_6H_4\cdot\overset{(1)}{C}H = \overset{(1)}{C}H\cdot C_6H_4\overset{(2)}{N}O_2$$

wurde hergestellt nach dem von Bischoff[3]) angegebenen Ver-

[1]) Lösungen sind gelb geworden.
[2]) Thormann, Inaug.-Diss. Leipzig 1912, pag. 17.
[3]) Berl. Ber. **21**, 2072 (1888).

fahren und nach den Angaben von Thiele und Dimroth[1]) rein vom Smp. 192° erhalten. Die gelbe Verbindung löst sich in kaltem Benzol zu ½ %, in kaltem Chloroform etwa 1 %; in anderen Lösungsmitteln ist sie schwerer löslich. Die belichteten Benzol- und Chloroformlösungen hinterließen nach 6 Monaten Wintersonne eine rotorange, harzige, schwach sauer reagierende Masse, die mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel gab. In heißem Wasser gelöst, fallen beim Abkühlen Kriställchen aus, die die o-Nitrobenzaldehydreaktion gaben. (Indigoreaktion.) Die saure Reaktion der rückständigen Masse erklärt sich daher, daß der primär gebildete o-Nitrobenzaldehyd im Licht in o-Nitrosobenzoesäure umgelagert[2]) worden war.

Die beiden stereoisomeren p₂-Dinitrostilbene.

$$O_2N^{(4)} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}H = \overset{(1)}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(4)}{N}O_2.$$

Nach dem von Walden und Kernbaum[3]) angegebenen Verfahren, Kondensation von p-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischer Kalilauge, erhält man ein Gemisch beider Isomeren, das durch fraktioniertes Kristallisieren aus Aceton eine nur sehr unvollständige Trennung gestattet. Ich wandte Epichlorhydrin als Lösungsmittel an und erhielt gute Resultate. Das Reaktionsgemisch wird zuerst mit siedendem 50 %igen Alkohol extrahiert und der Rückstand in siedendem Epichlorhydrin gelöst. Beim fraktionierten Auskristallisieren scheidet sich zunächst die α-Form aus, die nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 284° schmilzt. Der leichter lösliche Anteil gibt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol die β-Form. Smp. 210°.

Die α-Verbindung löst sich wenig in kaltem Chloroform oder Epichlorhydrin (0,2 g in 100 g), und ist in anderen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich. Eine Chloroformlösung, die 4 Monate lang im Sommer im Sonnenlicht bestrahlt worden war, hinterläßt beim Eindampfen das fast reine p₂-Dinitrostilben.

Die Epichlorhydrinlösung war nach 6monatiger Belichtung tief dunkelgelb. Sie schied beim Einengen nichts Kristallinisches aus, sondern hinterließ einen harzigen Rückstand, der mit Wasser

---

[1]) Berl. Ber. **28**, 1412 (1895). Das niedrig schmelzende o-Dinitrostilben (Smp. 126°) wurde nur in geringer Quantität beobachtet.

[2]) Ciamician und Silber, Berl. Ber. **35**, 1080 (1902).

[3]) Berl. Ber. **23**, 1959 (1890).

ausgekocht wurde. Beim Erkalten des Extraktes fielen einige weiße Kriställchen aus, die ammoniakalische Silberlösung reduzierten. Wahrscheinlich wird p-Nitrobenzaldehyd entstanden sein; ein Identitätsnachweis konnte nicht erbracht werden, da eine so empfindliche Farbreaktion wie die Indigoreaktion der o-Verbindung für die p-Verbindung fehlt.

β-p_2-Dinitrostilben läßt bei Belichtung im trockenen Zustande bereits nach 8 Tagen eine Dunklerfärbung erkennen. Das fein zerriebene weißgelbe Pulver wird nach 5 Monaten Sonne intensiv gelb. Ob eine Umlagerung in die höher schmelzende α-Form eintritt, kann bei der so geringen Lichtempfindlichkeit nicht entschieden werden. Die ausgelesenen gelben Teilchen zeigten einen Smp. 195—196°, also eine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus einer Chloroformlösung kristallisierte nach sechsmonatiger Belichtung die ursprüngliche Verbindung unverändert wieder aus.

Diphenyldinitroäthylene.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ O_2N \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2. \end{matrix}$$

Die beiden Isomeren wurden nach den Angaben von J. Schmidt[1]) hergestellt. α-Verbindung Smp. 186—187°; β-Verbindung Smp. 105—107°.

Die gelbe α-Verbindung färbt sich im Lichte langsam dunkel; nach 14 Tagen beginnt eine Verharzung und Bildung von Benzaldehyd, der durch Geruch und Silberspiegel nachgewiesen wurde.[2])

Die β-Verbindung wird nach 6 Stunden Sonnenbelichtung stark dunkelgelb. Nach 24 Stunden tritt eine Verschmierung ein unter Auftreten eines starken Geruchs nach Benzaldehyd.

Salpetersäure wurde mit Diphenylaminsalzlösung nachgewiesen.

p_2-Dinitrosostilben.

$$\overset{(4)}{ON}\cdot C_6H_4\cdot\overset{(1)}{CH}=\overset{(1)}{CH}\cdot C_6H_4\cdot\overset{(4)}{NO}.$$

Die Verbindung wurde nach den Angaben von Fischer und Hepp[3]) als rotbraunes Pulver (Smp. 263°) erhalten. 5 Monate

---

[1]) Berl. Berl. **34**, 621 (1901).

[2]) Unbelichtetes Diphenyldinitroäthylen (α- und β-Form) reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht.

[3]) Berl. Ber. **26**, 2232 (1893).

Sommersonne verändern es nicht. Versuche mit Lösungen konnten nicht ausgeführt werden, da das Dinitrosostilben bei Zimmertemperatur in allen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich ist.

p$_2$-Diaminostilben.

$$H_2\overset{(4)}{N}\cdot C_6H_4\cdot\overset{(1)}{CH}=\overset{(1)}{CH}\cdot C_6H_4\cdot\overset{(4)}{N}H_2.$$

Nach Elbs und Hoermann[1]) Smp. 227—228°. Die benzolische Lösung scheidet nach sechsmonatiger Belichtung beim Einengen einen Teil der Verbindung unverändert ab. Aus der Mutterlauge erhält man einen Rückstand, der Silberlösung reduziert und sich in Salzsäure mit rotvioletter Farbe, entsprechend dem Chlorhydrat des p-Aminobenzaldehyds, löst. Auf Zusatz von Natronlauge zur salzsauren Lösung fällt eine farblose Verbindung aus, die zum Teil in Wasser löslich ist und wechselnde Schmelzpunkte zeigt (80 und 150°); vielleicht der isomere Aldehyd.

Die Chloroformlösung verhält sich bei der Belichtung ebenso wie die Benzollösung. Das salzsaure Salz des p$_2$-Diaminostilbens wurde hergestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Chloroformlösung der Base. Es fällt als hellgelbes Pulver aus.

Das Sulfat gewinnt man durch Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure zur Base in Chloroformlösung. Es löst sich in überschüssiger Schwefelsäure und ist mit Wasser wieder ausfällbar.

p$_2$-Diformyldiaminostilben.

$$CHO\cdot\overset{(4)}{H}N\cdot C_6H_4\cdot\overset{(1)}{CH}=\overset{(1)}{CH}\cdot C_6H_4\cdot\overset{(4)}{N}H\cdot OCH.$$

2 g p-Diaminostilben werden mit 50 g Alkohol und 10 g wasserfreier Ameisensäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der gelbbraunen Lösung scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab, der nach dem Umkristallisieren aus Benzoesäureäthylester bei 279° schmilzt.

0,1730 g Sbst.: 0,4567 g CO_2, 0,0845 g H_2O.
0,1542 g Sbst.: 14,21 ccm N (17°, 753 mm).
$C_{16}H_{14}N_2O_2$ Ber. C 72,14 H 5,31 N 10,53
Gef. C 72,01 H 5,47 N 10,75.

Das gelbe Pulver ist in allen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich.

[1]) J. pr. Chem. **39**, 502 (1889).

p_2-Diacetyldiaminostilben.

$$CH_3O \cdot \overset{(4)}{HN} \cdot C_6H_4 \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4 \overset{(4)}{NH} \cdot OCH_3.$$

Die Verbindung wurde hergestellt durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid. Sie kristallisiert aus Alkohol in schwach bräunlichen perlmutterglänzenden Blättchen Smp. 322—323°.[1]) Die alkoholische Lösung scheidet nach sechsmonatiger Belichtung die Verbindung unverändert ab.

o_2-Diaminostilben.

$$H_2\overset{(2)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(2)}{NH_2}.$$

Die Verbindung (Smp. 168°) bildet goldgelbe glänzende Kriställchen. Die gelbe, blau fluoreszierende benzolische Lösung der Base verlor nach 10 Belichtungstagen die Fluoreszenz und nahm einen weinroten Farbton an. Beim Einengen einer 4 Monate belichteten Lösung fällt zunächst etwas unverändertes o_2-Diaminostilben aus, später der Hauptanteil des Reaktionsproduktes in Form eines rotbraunen Harzes, das mit ammoniakalischer Silberlösung starken Silberspiegel gab. Einheitliche Produkte konnten aus dem Harze nicht isoliert werden.

p-Diaminostilben-o-disulfonsäure.

$$\overset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_3(\overset{(2)}{SO_3H}) \cdot \overset{(1)}{CH} = \overset{(1)}{CH} \cdot C_6H_3(\overset{(2)}{SO_3H}) \cdot \overset{(4)}{NH_2}$$

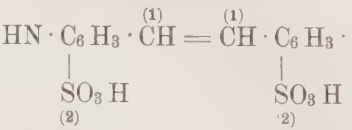
Hergestellt nach Bender und Schulz.[2]) Die Verbindung ist ein hellgelbes Kristallpulver, das ohne zu schmelzen verkohlt. Eine Reinigung durch Umkristallisieren aus heißem Wasser führt zu sehr unbefriedigenden Ergebnissen; empfehlenswerter ist eine wiederholte Fällung der Säure aus dem Natriumsalz mit verdünnter heißer Salzsäure. Da die Verbindung in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde eine wäßrige Lösung der Säure und ihres Natriumsalzes 4 Monate belichtet. Eine Veränderung trat nicht ein.

---

[1]) Klinger; Berl. Ber. **16**, 945 (1883); Smp. 212°.
Bender und Schulz; Berl. Ber. **19**, 3237, (1886); Smp. 312°.

[2]) Berl. Ber. **19**, 3237 (1886).

p-Diacetyldiaminostilben-o-disulfonsäure.



Die von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. stammende Säure ist nach dem Umkristallisieren aus Wasser ein farbloses Pulver, das ohne zu schmelzen verkohlt. Die feinst zerriebene Verbindung wurde zwischen zwei Spiegelglasplatten gepreßt und unter häufigem Umwenden der Platten und täglichem Umschaufeln 8 Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Bereits nach den ersten Sekunden wird das Pulver rosa, später tiefdunkelbraunrot. Nach 4 Wochen beginnt eine Aufhellung, und man erhält schließlich eine farblose Verbindung, die nun ihrerseits sich langsam im Lichte orangegelb färbt. Das farblose Photoprodukt zeigt gegen die ursprüngliche Diacetylsäure folgende Unterschiede:

	Photoprodukt	Diacetylsäure
Löslichkeit in Wasser	sehr leicht löslich	sehr schwer löslich.
Natriumsalz	in Wasser schwerer löslich als die Säure	in Wasser leichter löslich als die Säure.
Silbersalz	fällt bei Zusatz von $AgNO_3$ auch aus salpetersaurer Lösung aus	
Reaktion gegen Lackmus	stark sauer; deutliche Rotfärbung	sehr schwache Reaktion, Rotfärbung kaum wahrzunehmen.
Reduktion von Permanganat	50 Tropfen werden entfärbt	50 Tropfen werden entfärbt.

Beide Verbindungen haben ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum, wie beiliegende Kurven zeigen. (Siehe Tafel XVI.)

Kristallwassergehalt der Diacetylsäure.

0,4192 g Sbst.: 0,0702 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_8N_2S_2 + 5H_2O$: Ber. H_2O 16,55; Gef. H_2O 16,75.

Kristallwassergehalt des Photoprodukts.

0,3083 g Sbst.: 0,0517 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_8N_2S_2 + 5H_2O$: Ber. H_2O 16,55; Gef. H_2O 16,77.

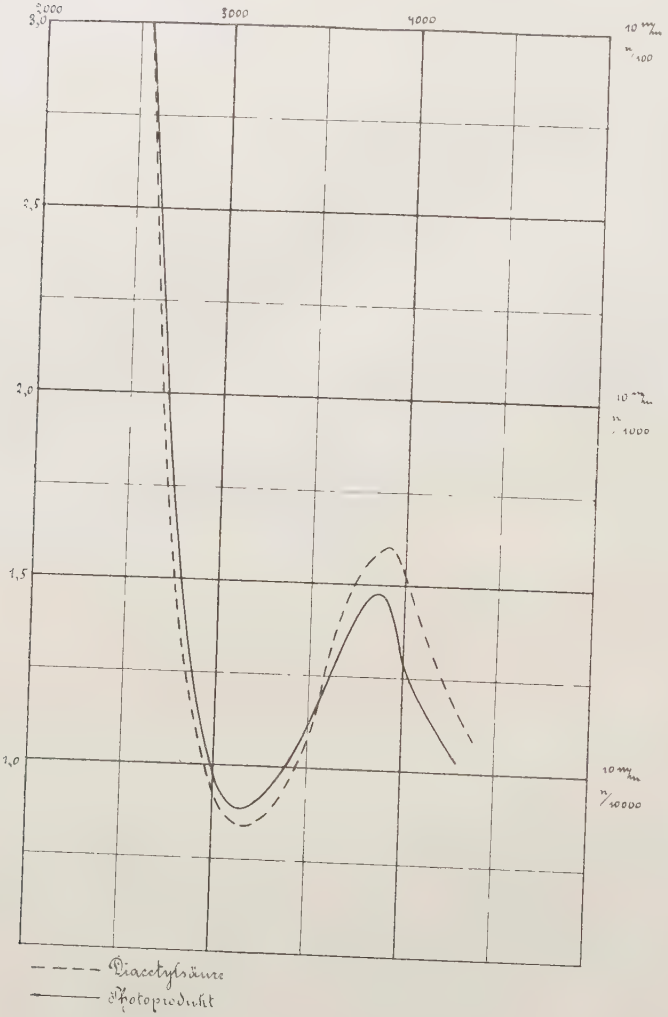
Natriumsalz des Photoprodukts.

0,1372 g Sbst.: 0,0267 g H_2O; 0,0345 g Na_2SO_4

$C_{18}H_{16}O_8N_2S_2Na_2 + 7\,H_2O$: Ber. H_2O 20,19 Na 9,24

Gef. H_2O 19,46 Na 10,10.

Tafel XVI



Silbersalz des Photoprodukts.

0,0940 g Sbst.: 0,0131 g H_2O, 0,0259 g Ag

$C_{18}H_{16}O_8N_2S_2Ag_2 + 6\,H_2O$: Ber. H_2O 13,93; Ag 32,29

Gef. H_2O 13,94; Ag 32,01.

Belichtung der Stilbenderivate in Wasserstoff und trockener Luft.

Versuchsanordnung I.

Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, passierte zwei mit alkalischer Pyrogallollösung beschickte Hempelsche Büretten, dann vier mit Schwefelsäure und Glasperlen beschickte Trockenflaschen und trat so in eine Uviolröhre ein, in der sich die gepulverten Substanzen zwischen Uviolglasplatten befanden. Nach 20stündigem Durchleiten des Wasserstoffs war Sauerstoff in der von Thormann[1]) angegebenen Weise mit Chromochlorid[2]) nicht mehr nachweisbar. Zur Untersuchung der Lichtempfindlichkeit in trockner Luft wurde eine zweite Uviolröhre mit den Plättchen beschickt und 12 Stunden lang ein Luftstrom durchgeleitet, der vier mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Flaschen passiert hatte. Die Belichtung geschah an einem sonnigen Sommertage.

a) Belichtungszeit $1^1/_2$ Stunde.

Name	Verhalten in		
	Wasserstoff	trockner Luft	feuchter Luft
Diaminostilben	zu wenig lichtempfindlich		
Diphenyldinitroäthylen	schwach dunkler gelb	schwach dunkler gelb	braun
Diaminostilbendisulfonsäure	orange	tiefer orangerot	congobraun

b) Belichtungszeit 7 Sekunden.

Name	Verhalten in		
	Wasserstoff	trockner Luft	feuchter Luft
Di-Acetylsäure	schwach rosa	rot	dunkelrot
Natriumsalz	„ „	dunkelrot	rot
Kaliumsalz	„ „	„	„
Bleisalz	„ „	rot	dunkelrot

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912, p. 45.
[2]) v. d. Pfordten, Ann. Chem. 228, 120 (1885).

Es zeigt sich hier die auffallende Erscheinung, daß die Alkalisalze der Säure in trockner Luft stärker erregt wurden als in feuchter. Daß bei der starken Sonnenbestrahlung die Verbindungen in Wasserstoffatmosphäre eine Farbänderung zeigten, war wohl auf Spuren Sauerstoff zurückzuführen, die entweder trotz der Chromreaktion dem Gas noch beigemengt oder von dem zum Zusammenkleben der Plättchen benutzten Leim absorbiert waren. Auch schien mir der Verschluß mit Gummistopfen nicht die Gewähr für die Gewinnung eines tatsächlich sauerstofffreien Gases zu bieten. Um diese etwaigen Fehlerquellen zu beseitigen, habe ich die folgende Anordnung getroffen:

Versuchsanordnung II.

Eine Röhre aus gewöhnlichem Glase[1] wurde mit einer 10 cm langen Schicht von Phosphorpentoxyd versehen und die mit den Substanzen beschickten Plättchen, die durch Drahtklammern zusammengepreßt waren, eingefügt. Beide Enden der Röhre wurden zu Kapillaren ausgezogen, von denen die eine in ein Gefäß mit Schwefelsäure tauchte, die andere mit einem Wasserstoffentwickler verbunden war. Der Wasserstoff wurde in der oben angegebenen Weise gereinigt und getrocknet, passierte aber außerdem noch eine ½ m lange, mit reduzierten Kupferspänen versehene Röhre und zwei weitere Waschflaschen mit [illegible] Kalilauge und mit Schwefelsäure. Um aus dem ganzen System die Luft zu verdrängen, wurde 14 Stunden ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet, dann die Kupferspäne zur Glut erhitzt und das Gas weitere 7 Stunden durchgeleitet. Inzwischen wurde die Röhre mit den zu belichtenden Plättchen (die vollständig verdunkelt war) mehrere Male erwärmt, um etwaige zwischen den Platten zurückgehaltene Reste von Luft sicher zu entfernen. Nach Abschmelzen der Kapillaren gelangte die Röhre zur Belichtung.

a) Belichtungszeit 5 Tage.

Name	Verhalten in	
	Wasserstoff	Luft
[illegible]	sehr schwach rosa gefärbt	rot dunkelrot
Natriumsalz	keine Veränderung	dunkelrot

[1] Es wurde kein Jenaglas zu diesen Versuchen genommen, da dieses sich nur schwer [illegible] schlecht schmelzen läßt.

b) Belichtungszeit 5 Tage

Name	Verhalten in		Bemerkung
	Wasserstoff	Luft	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	nicht reversibel
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Zusammenfassung

Bei Belichtung seiner Lösungen entsteht nur in Benzol das gesättigte dimere Bisstilben ($C_{14}H_{12}$)$_2$, Smp. 163°. In anderen Lösungsmitteln belichtet, wird Stilben nicht verändert. Benzol ist Photokatalysator. Die Reaktion $2\,C_{14}H_{12} \rightleftarrows (C_{14}H_{12})_2$ ist nicht umkehrbar, das Gleichgewicht ist ganz nach rechts verschoben.

Jod verhindert die Bildung des Bisstilbens bei Belichtung benzolischer Stilbenlösung. Eine Polymerisation des Stilbens durch Jod konnte nicht erzielt werden.

5. Sämtliche vier Styrole erleiden eine Autoxydation, deren Geschwindigkeit im umgekehrten Verhältnis zur Geschwindigkeit der spontanen Polymerisation steht.

	Spontane Polymerisationsgeschwindigkeit	Geschwindigkeit der Autoxydation
Styrol	schnell	sehr langsam
α-Methylstyrol	langsam	schneller
α-Phenylstyrol	—	sehr schnell

Bei der Autoxydation entstehen die entsprechenden Ketone und Formaldehyd. Letzterer polymerisiert sich im Dunkeln sehr langsam, im Lichte momentan zu Polyoxymethylen. Diese Beschleunigung der Polymerisation des Formaldehyds im Licht erfolgt auch in Ligroin und besonders in Benzollösungen des Formaldehyds. Die entstehenden Polyoxymethylene scheinen mit den bekannten nicht identisch zu sein.

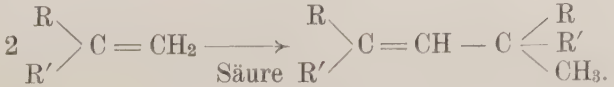
6. Die bei den Polymerisationen der vier Styrolkohlenwasserstoffe gemachten Erfahrungen führten zur Aufstellung folgender Regeln für die Entstehung und die Konstitution der Polymeren:

Durch spontane Polymerisation (Auto-, Photo- oder Pyropolymerisation) entstehen stets gesättigte Polymere.

Durch den katalytischen Einfluß von Jod entstehen ebenfalls stets gesättigte Polymere.

Durch den Einfluß von Säuren entstehen ungesättigte Polymere, in einigen seltenen Fällen ausnahmsweise auch gesättigte.

Die Bildung ungesättigter Polymerer verläuft nach folgendem Schema:



Gesättigte Dimere sind im allgemeinen als Cyklobutanderivate betrachtet worden, obwohl schon von verschiedenen Forschern Zweifel gegen die Richtigkeit der Vierringbildung erhoben worden sind.

Es gelang mir nachzuweisen, daß 2 Arten von gesättigten Dimeren existieren:

1. Gesättigte Dimere, die wahre Cyklobutanderivate sind (Bistilben = 1,2,3,4-Tetraphenyltetramethylen).
2. Gesättigte Dimere, bei denen die Doppelbindungen der beiden Monomeren nicht in einen Cyklobutanring übergegangen sind. Diese Dimeren sind nur durch Affinitätsreste zweier Moleküle der Monomeren miteinander verbunden und stellen somit „gepaarte Moleküle" dar. Sie sind chemisch gesättigt, in ihrer Absorption jedoch grundverschieden von den Dimeren, die durch wahre Kohlenstoffbindung aus den Monomeren entstanden sind.

7. o_2- und p_2-Dinitro- und Diaminostilbene sind ziemlich lichtbeständige Verbindungen. Tritt nach langer Belichtung eine Farbänderung ein, so ist diese auf Oxydation zurückzuführen. Ebenso verhält sich p_2-Diaminostilben-o_2-disulfonsäure.

Aus der phototropen p_2-Diacetyldiaminostilben-o_2-disulfonsäure wurde durch langes Belichten ein farbloses, wenig lichtempfindliches Photoprodukt gewonnen.

In reiner Wasserstoffatmosphäre finden keine Photoreaktionen der Stilbenderivate statt.

8. Monomeres Cyklopentadien ist gegen Sauerstoff indifferent, dimeres dagegen leicht oxydabel. Die spontane Veränderung des Cyklopentadiens bei Gegenwart von Luft verläuft nach folgendem Schema:

$$2\,C_5H_6 \longrightarrow C_{10}H_{12} \xrightarrow[\text{Sauerstoff}]{} C_{10}H_{12}O_4$$

Das Endprodukt der Reaktion ist ein Dicyklopentadiendiperoxyd.

Die Polymerisationsreaktion des Cyklopentadiens wird durch Licht in auffallend geringem Maße beschleunigt.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Dünnhaupt, evangelischer Konfession, geboren am 26. Dezember 1887 in Görlitz i. Schl. als Sohn des verstorbenen Buchdruckereibesitzers Carl Dünnhaupt, trat nach erhaltenem Elementarunterricht in das Friedrichs-Realgymnasium in Dessau i. A. ein und verließ dasselbe Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife. Ich bezog die Universitäten München, Kiel und Leipzig, wo ich das Verbandsexamen bestand, und besuchte folgende Vorlesungen bezw. Praktika:

in München: v. Baeyer und Hofmann;

in Kiel: Biltz und Harries;

in Leipzig: Hantzsch, Le Blanc, Ley, Pfeffer, Rassow, Reddelien, Stobbe und Wiener.